LA PHOTOGRAPHIE
DES
OBJETS COLORÉS
AVEC
LEURS VALEURS RÉELLES.

MANUEL DES PROCÉDÉS
ISOCHROMATIQUES ET ORTHOCHROMATIQUES,

PAR
Le Prof. Dr H. W. VOGEL,
Directeur du laboratoire de Photochimie à l'École technique supérieure
de Berlin-Charlottenburg.

TRADUIT DE L'ALLEMAND
Par Henry GAUTHIER-VILLARS,
ET AUGMENTÉ DE NOTES DE L'AUTEUR.

Avec une chromolithographie, deux phototypies exécutées d'après elle,
hors texte, et 15 gravures sur bois, dans le texte.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1887



LA PHOTOGRAPHIE

DES

OBJETS COLORÉS

AVEC

LEURS VALEURS RÉELLES.


ECCE
LABORA ET NOLI
CONTRISTARI



LA PHOTOGRAPHIE
DES
OBJETS COLORÉS
AVEC
LEURS VALEURS RÉELLES.

MANUEL DES PROCÉDÉS
ISOCHROMATIQUES ET ORTHOCHROMATIQUES,

PAR

Le Prof. Dr H. W. VOGEL,
Directeur du laboratoire de Photochimie à l'École technique supérieure
de Berlin-Charlottenburg.

TRADUIT DE L'ALLEMAND
Par Henry GAUTHIER-VILLARS,
ET AUGMENTÉ DE NOTES DE L'AUTEUR.

Avec une chromolithographie, deux photoglypties exécutées d'après elle, hors texte, et 15 gravures sur bois, dans le texte.

PARIS,
GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE
DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DU BUREAU DES LONGITUDES,
SUCCESSEUR DE MALLET-BACHELIER,
Quai des Augustins, 55.

1887

AVERTISSEMENT DU TRADUCTEUR.

Ce n'est pas une simple traduction que nous offrons au public. L'auteur a bien voulu, à notre demande, remanier et compléter le texte primitif et cette édition française se trouve ainsi enrichie des dernières découvertes faites par M. le docteur Vogel.

H. G.-V.

AVANT-PROPOS.

Depuis l'apparition du Mémoire de l'auteur *Sur le procédé isochromatique au collodion* ([1]), Mémoire couronné par l'Association berlinoise pour l'avancement de la Photographie, des progrès auxquels on était loin de s'attendre ont été réalisés par la Photographie des objets colorés, reproduisant exactement l'intensité des diverses nuances. D'habiles chercheurs, ou même des hommes qui mettaient en doute des résultats obtenus depuis douze ans déjà par l'auteur, ont contribué, eux aussi, à cultiver le champ qu'il a ouvert à leurs efforts; bref, les praticiens ont fini par regarder comme une découverte féconde, inappréciable, ce qui n'était jadis, pour les opérateurs, qu'une théorie indécise et sans applications.

Ce procédé isochromatique est appliqué dans nombre d'établissements artistiques de la plus haute importance, parmi lesquels il suffira de citer la *Photographische*

([1]) *Photogr. Mittheilungen* mai 1884; fasc. I et II.

Gesellschaft, et les maisons de Gustave Schauer, de Loescher et Petsch, à Berlin, de Hannfstaengel, à Munich, d'Angerer et Gœschl, à Vienne, etc. Les résultats obtenus ont été si merveilleux que des critiques d'art ont déclaré indispensable de recommencer, à l'aide de ce nouveau procédé, les reproductions d'originaux que l'on avait jusqu'alors effectuées si péniblement au moyen des négatifs retouchés. Dès aujourd'hui, on peut prédire en toute sûreté, sans crainte d'être démenti, que le temps est proche où la plupart des négatifs, y compris ceux des paysages et des portraits, seront pris sur des plaques isochromatiques. Ce procédé sera également pour la chromolithographie d'une importance considérable.

C'est donc un devoir impérieux, pour tous les praticiens qui veulent marcher avec leur temps, de se mettre au courant des conquêtes faites sur ce nouveau domaine, de se les assimiler, d'apprendre à connaître les procédés qui ont permis d'obtenir les résultats que nous possédons, qui permettront d'en obtenir d'autres. On trouvera dans cet Ouvrage les méthodes d'investigation employées par les chercheurs en Photographie ; on y trouvera également la description des procédés actuellement existants.

Un grand nombre de ces procédés sont révélés pour la première fois au public ; tel est, entre autres, le procédé au collodion sans emploi du disque en verre jaune ré-

cemment perfectionné par l'auteur; tels sont encore les *Projets d'amélioration d'un procédé d'héliochromie*.

Il a fallu se borner : les limites de ce Livre n'ont malheureusement pas permis d'aborder l'examen des questions scientifiques nouvellement soulevées par M. le Professeur Docteur Eder.

Cet Ouvrage n'est pas absolument complet. Que le public excuse ses lacunes; pour tenir compte de toutes les publications parues au cours de l'impression de ce Livre, il aurait fallu se livrer à des remaniements si considérables que nous avons reculé (1).

L'AUTEUR.

Berlin, mai 1885.

(1) Ainsi qu'il est dit dans l'Avertissement du traducteur, les remaniements nécessaires ont pu être faits dans l'édition française, grâce à l'obligeance de M. le Dr Vogel.

LA PHOTOGRAPHIE

DES

OBJETS COLORÉS

AVEC

LEURS VALEURS RÉELLES.

CHAPITRE PREMIER.

Origine et développement du procédé isochromatique.

Un des principaux avantages de la Photographie, dit-on, est la fidélité avec laquelle elle reproduit la nature. Il est vrai, en effet, que l'appareil photographique permet d'obtenir une projection en perspective mathématiquement exacte, si bien que, certains éléments indispensables étant connus, on peut, à l'inspection d'une photographie, retrouver les dimensions de l'objet qu'elle représente, au moyen des principes de la perspective centrale.

Mais cette fameuse fidélité à reproduire la nature ne va pas plus loin. Dans mon *Lehrbuch der Photographie*, j'ai eu occasion de citer de très nombreux exemples d'inexactitudes photographiques.

L'une des plus graves est la fausseté de la reproduction

des couleurs. La Photographie n'observe pas, en les reproduisant, la gradation de teintes que l'œil perçoit; le plus souvent, même, elle la renverse complètement. Un certain nombre de couleurs claires, le jaune de chrôme et le minium, par exemple, n'ont en Photographie qu'une influence très faible, ou même nulle; par conséquent, elles viennent noires. Au contraire, des couleurs plus foncées, comme le bleu d'outremer ou le bleu de cobalt, qui ont une action énergique, viendront sur l'épreuve sinon tout à fait claires, du moins beaucoup plus claires qu'elles ne le sont en réalité (1).

Ce phénomène est connu depuis les premiers temps de la Photographie; on vient seulement d'en découvrir l'explication. On avait reconnu que l'action des matières colorantes correspond, dans certaines limites (2), à celle des couleurs spectrales de nuance semblable; on disait, en conséquence, que les rayons très réfrangibles, le bleu, le violet et l'ultra-violet, étaient chimiquement actifs, tandis que les verts, les jaunes et les rouges étaient chimiquement inactifs. Cette opinion a prévalu jusque dans ces derniers temps, malgré les recherches d'Herschel; en 1842 (3), celui-ci avait démontré que certaines couleurs

(1) *Voir*, dans mon *Lehrbuch der Photographie*, la planche en couleur et la photographie faite d'après cette planche.

(2) Un grand nombre de matières colorantes d'un jaune clair, qui contiennent beaucoup de blanc, le jaune de Naples, par exemple, font exception à cette règle. Il en est de même de plusieurs matières colorantes bleues très foncées, comme l'indigo et le bleu de Prusse. La photographie donne des reproductions claires des premières, foncées des secondes.

(3) *Philosoph. transactions*, 1842, p. 189.

végétales sont le plus fortement blanchies non par la lumière bleue ou violette, mais par les rayons dont la couleur est complémentaire de la leur. Ainsi, c'est sous l'action de la lumière verte que la matière colorante de la violette pâlit le plus vite; la lumière jaune a une action très rapide sur la matière colorante bleue de diverses fleurs, etc.

Il était donc impossible de continuer à dire que les rayons très réfrangibles du spectre étaient les seuls qui fussent chimiquement actifs : cette assertion n'était vraie que pour les substances sensibles à la lumière employées dans les premiers temps de la Photographie, pour les sels d'argent, les chromates, sels ferreux, et aussi pour le mélange détonant de chlore et d'hydrogène.

C'est plus tard, quand on étudia l'absorption de la lumière dans divers milieux, que l'on découvrit seulement la raison pour laquelle ces substances sont particulièrement sensibles à l'action des rayons fortement réfrangibles.

Le premier de tous, Draper émit, en 1850, l'idée que, seuls, les rayons absorbés par un corps peuvent agir chimiquement sur ce corps ([1]).

Pour vérifier cette assertion, Schultz-Sellack se livra, en 1870, à des recherches approfondies sur la connexion qui existe entre la faculté d'absorption et l'action chimique des sels d'argent; il parvint à démontrer expérimentalement que les rayons absorbés en quantité notable par les

([1]) *Philosophical Magazine,* t. XIX, p. 145; t. LI, p. 161 (4) 44 p. 422.

sels d'argent sont les seuls qui agissent sur eux ([1]).

Schultz-Sellack étudia aussi l'influence de substances étrangères, dites accélératrices, dont on fait en photographie un si fréquent usage, parce qu'elles contribuent énergiquement à la décomposition chimique des sels d'argent par la lumière; mais il nia que ces substances eussent aucune influence particulière.

Pour moi, les recherches auxquelles je me suis livré sur le même sujet m'ont conduit à des résultats tout différents. On observe dans la pratique que la présence d'une solution de nitrate d'argent, par exemple, exerce sur la sensibilité de l'iodure d'argent une influence considérable, si bien que, mis en présence du nitrate, cet iodure devient vingt fois plus sensible à la lumière que s'il était pur. Le tannin, l'acide pyrogallique donnent lieu à des effets analogues. On a attribué cette influence aux propriétés réductrices du tannin, mais il était impossible d'expliquer par cette action réductrice l'action accélératrice du nitrate d'argent, le plus énergique des agents qui augmentent la sensibilité des corps à la lumière. Enfin, je suis arrivé à constater expérimentalement que toutes ces préparations accélératrices ou sensibilisatrices ont une propriété commune : elles se combinent chimiquement avec l'iode, le brome et le chlore en liberté. Leur action provient donc de ce que, si elles sont exposées à la lumière, elles absorbent le chlore, le brome et l'iode mis en liberté ([2]).

([1]) *Poggendorff's Annalen,* CXLIII, p. 166. — *Photographische Mittheilungen*, t. VII, p. 301.

([2]) *Photographische Mittheilungen*, 1865, t. II, p. 19.

Il est très utile, dans la pratique, de disposer de préparations aussi sensibles que possible; c'est donc sur ce point, si important pour les progrès de la Photographie, que j'ai concentré tous mes efforts. Mes recherches d'analyse spectrale m'ont amené à supposer que les propriétés, non seulement chimiques, mais optiques des sensibilisateurs (et spécialement leur facilité à absorber la lumière) devaient jouer un certain rôle dans les procédés photographiques.

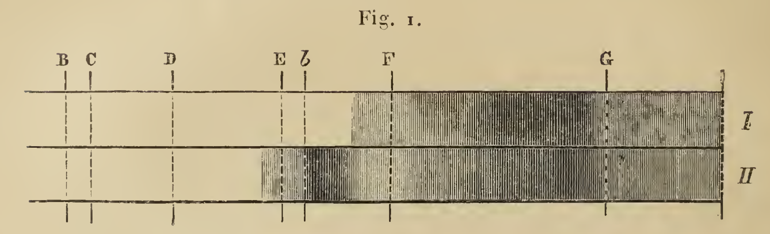
En 1873, j'ai étudié au point de vue photographique l'action du spectre solaire sur des couches de chlorure, de bromure et d'iodure d'argent. Je me suis servi, pour mes essais, de plaques sèches, mises en vente sous le nom de *plaques anglaises*, recouvertes au dos d'une matière colorante jaune, à moi inconnue (jaune de chrôme), destinée à combattre la réflexion du verre. Au point de vue de la reproduction des objets colorés, ces plaques ne différaient en rien des plaques ordinaires et, comme elles, reproduisaient le bleu en clair, le jaune et le rouge en foncé.

En revanche, elles se conduisaient tout différemment à l'égard du spectre solaire. Leur sensibilité allait en diminuant du bleu au vert, pour augmenter dans le vert lui-même (*fig.* 1, *I* et *II*), tandis que la sensibilité du bromure d'argent, au contraire, va en augmentant régulièrement du bleu au vert.

En suivant l'enchaînement des idées que j'ai exposées plus haut, je soupçonnai immédiatement que la matière colorante mélangée à la couche sensible jouait un rôle

dans ce phénomène et qu'elle absorbait la lumière verte.

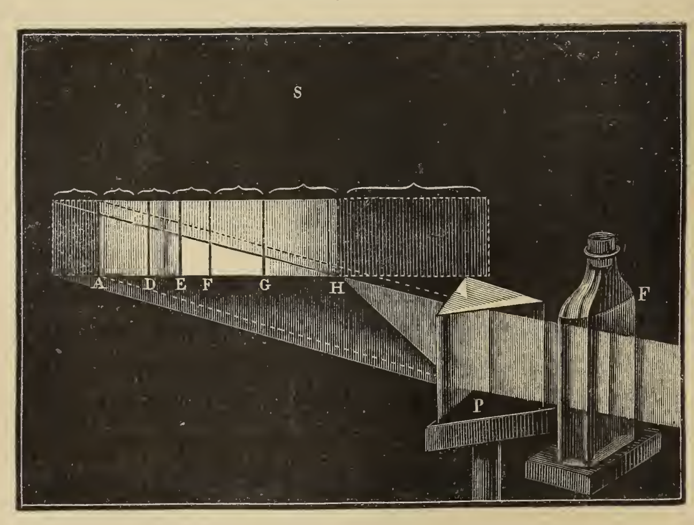
Fig. 1.



B à G, raies solaires.
I. Action des spectres solaires sur le bromure d'argent pur.
II. Action des spectres solaires sur le bromure d'argent coloré.

Si, par exemple, on place sur le trajet des rayons solaires

Fig. 2.



tombant sur un prisme P un flacon F, renfermant une solution rouge d'aniline (*fig.* 2), cette solution colorée

absorbera, éteindra, pour ainsi dire, les rayons jaune vert. Par suite, on verra se produire dans le spectre 5, à la place du jaune vert, entre les raies solaires D et E une bande sombre appelée *bande d'absorption*. Le spectre contenant des bandes de cette espèce reçut le nom de *spectre d'absorption*. Si, comme je le supposais, cette absorption de la lumière par la substance colorante avait, dans l'expérience que je viens de citer, une influence quelconque, elle devait disparaître dès que l'on enlèverait la dite substance. Effectivement, une plaque dépouillée au moyen de l'alcool de cette matière colorante, ne présentait plus, soumise à l'action du spectre solaire, les conditions anormales de sensibilité dont nous avons parlé [1].

« Je cherchai alors si d'autres matières colorantes se comporteraient d'une manière analogue, et rendraient le bromure d'argent sensible aux rayons qu'elles absorberaient. J'expérimentai d'abord la coralline. La solution étendue donne au spectroscope, comme celle de rouge d'aniline (voir *fig.* 2) une bande d'absorption entre D et E, c'est-à-dire qu'*elle absorbe la lumière jaune et la lumière vert jaune;* au contraire, elle laisse passer le bleu en quantité assez considérable. Par conséquent, si l'on fait passer la lumière à travers la solution de coralline, avant de lui faire traverser le prisme, le jaune et le vert manqueront dans le spectre qui se produira alors.

[1] Le passage entre guillemets que l'on va lire est emprunté textuellement à l'un de mes articles, paru en 1873 dans les *Photographische Mittheilungen* et les *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, article dans lequel on trouvera les premiers renseignements relatifs à la découverte dont il s'agit.

« Une *bande d'absorption* sombre apparaît à la place qu'auraient occupée les deux couleurs sans l'adjonction de la coralline.

« Je fis ensuite dissoudre de la coralline dans l'alcool et j'en additionnai mon collodion bromuré de façon à lui donner une coloration d'un rouge intense. Je préparai avec ce collodion des plaques sèches au bromure d'argent qui furent nettement colorées en rouge et qui, exposées à l'action du spectre, confirment mon hypothèse : *les plaques se montraient sensibles dans l'indigo; à partir de cette région, leur sensibilité allait en diminuant vers le bleu clair pour reprendre alors, et, dans le jaune, redevenir presque aussi grande que dans l'indigo.* J'avais donc trouvé le moyen d'obtenir des plaques au bromure d'argent influencées par le jaune, couleur regardée jusqu'alors comme chimiquement inactive, aussi bien que par l'indigo qui a toujours passé pour la couleur du spectre la plus active au point de vue chimique.

« Cette expérience me permettait d'espérer que tout utre corps absorbant fortement le rouge augmenterait la sensibilité du bromure d'argent pour le rouge. C'est parmi les couleurs d'aniline que j'ai rencontré le corps en question. Il absorbait fortement les rayons rouges entre les raies D et C; une augmentation de concentration le faisait s'étendre vers D; le jaune, le vert et le bleu n'étaient presque pas affaiblis. En fait, un collodion teinté de vert était sensible à la lumière *jusque dans le rouge.*

« La sensibilité diminuant très régulièrement de l'indigo

vers le jaune, était presque nulle dans l'orange; puis reprenait de nouveau et, à la place même de la bande d'absorption dont nous avons parlé plus haut, on pouvait remarquer une action très énergique qui se produisait dans le rouge.

« Fort de ces résultats, je fis, en 1873, la déclaration suivante (*Photogr. Mittheilungen*, 9e année, p. 236). *Grâce à ces expériences, je me crois autorisé à dire avec une certaine assurance : nous sommes à même de rendre le bromure d'argent sensible à l'action de n'importe quelle couleur ou d'augmenter la sensibilité qu'il possède déjà à l'égard de certaines couleurs; il suffit de l'additionner d'une matière qui favorise la décomposition du bromure d'argent et qui absorbe la couleur en question, sans agir sur les autres. On pourrait, de la sorte, remédier à l'inactivité photographique de certaines couleurs, parfois si gênantes.*

« Je fis un pas de plus, je cherchai une application pratique (1) du principe qui venait d'être découvert (1873).

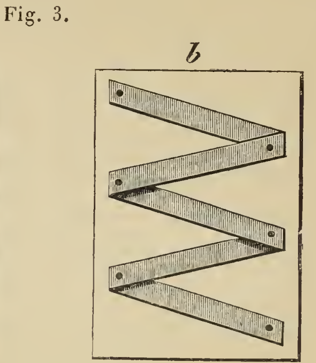
« Je photographiai une bande bleue sur fond jaune. Avec une plaque de collodion ordinaire à l'iodure d'argent, j'obtins une bande blanche sur fond noir (*fig.* 3, *a*). On pouvait prévoir qu'on n'obtiendrait aucun résultat en se servant de plaques au bromure d'argent et à la coralline, sur lesquelles le jaune et le bleu agissent avec la même intensité. J'interposai donc devant l'objectif un disque de verre jaune, qui absorbait la lumière bleue et

(1) *Loc. cit.*, p. 236; *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1873, p. 1305.

laissait passer la jaune sans l'affaiblir. J'obtins ainsi, après une exposition suffisamment prolongée, une bande foncée sur fond clair (*fig.* 3, *b*) [1].

« Ce résultat n'est pas seulement intéressant au point de vue pratique, il a une réelle importance scientifique. Jusqu'ici, on croyait que les sels haloïdes de l'argent ne

Fig. 3.



sont décomposés que par les rayons qu'ils absorbent en quantité notable.

« Mes expériences ont démontré que non seulement la sensibilité des plaques photographiques dépend de leur faculté propre d'absorber les rayons colorés, mais qu'elle tient aussi, en grande partie, à la faculté d'absorber les rayons colorés dont sont douées les substances additionnées de sels d'argent. »

[1] La partie *a* de la *fig.* 3 forme actuellement la marque de fabrique des plaques isochromatiques à l'azaline Sachs et Cie, plaques créées par l'auteur.

A cette époque, je me servais le plus souvent, pour mes expériences, de plaques sèches qui étaient bien loin, alors, du degré de perfection qu'elles ont atteint depuis. Je ne tardai pas à reconnaître qu'un grand nombre de matières colorantes, mélangées aux préparations photographiques, exerçaient des actions secondaires perturbatrices, en décomposant ces préparations elles-mêmes; c'est cette constatation qui me permit d'écrire, en 1873, dans le premier Mémoire que je fis paraître sur ce sujet (*loc. cit.*) : « Bien des recherches sont encore nécessaires avant que cette nouvelle découverte puisse recevoir une application pratique en Photographie. Mais désormais, nous connaissons le principe en vertu duquel nous pourrons remédier à l'imperfection, déjà si ancienne, de la reproduction des couleurs en Photographie; dès maintenant, nous pouvons concevoir les plus brillantes espérances pour l'avenir de notre art. »

Cette assertion trouva peu de crédit. Des expérimentateurs célèbres, tels que Schultz-Sellack ([1]), Monckhoven, Carey-Lea, Abney, cherchèrent à présenter mes résultats comme erronés ([2]). Le *British Journal of Photography* déclara que ma découverte était ridicule et s'en amusa fort ([3]). Seule, l'Académie des Sciences

([1]) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* t. VII, p. 386. On a prétendu, dernièrement, que je m'étais inspiré des recherches de Schultz-Sellack pour mes travaux sur l'addition des matières colorantes au collodion. C'est une assertion sans aucun fondement, il sera facile de s'en convaincre en se reportant aux textes.

([2]) *Photogr. Mittheil.*, t. XI, p. 100.

([3]) *Photogr. Mittheil.*, t. XI, p. 27, 97.

de Berlin en reconnut l'importance et m'aida à poursuivre mes recherches en me fournissant des subsides considérables destinés à l'acquisition de spectroscopes convenables. Jusqu'alors, en effet, j'en avais été réduit à faire mes expériences avec des instruments empruntés que mon ami, le docteur Zenker, avait mis obligeamment à ma disposition.

Mes travaux ultérieurs eurent pour but de rechercher les conditions les plus favorables à l'action des matières colorantes sur le bromure d'argent.

Je me trouvai là en présence de phénomènes tout à fait particuliers. Il semble, au premier abord, qu'en augmentant la quantité de matière colorante ajoutée à la couche photographique on doive augmenter aussi la facilité de cette couche à être impressionnée par les rayons absorbés. Il n'en est rien : l'expérience me révéla : 1° que la sensibilité pour les couleurs diminuait, bien loin d'augmenter, si l'on forçait la dose de matière colorante ; 2° que, souvent, la dose à l'aide de laquelle on obtenait le maximum d'effet, était extrêmement faible (1).

(1) C'est surtout au rouge de naphtaline que s'applique cette observation. A 40^{cc} de collodion au bromure de cadmium j'ajoutai 14, puis 7, puis 3 gouttes $\frac{1}{2}$ de solution saturée de rouge de naphtaline et, avec des plaques préparées à l'aide de ces divers mélanges, je pris des spectres solaires. Les plaques les plus colorées se montrèrent d'une insensibilité surprenante, aussi bien pour le bleu que pour les rayons faiblement réfrangibles. Leur sensibilité augmenta quand je diminuai la dose de couleur et fut maxima quand j'ajoutai 3 gouttes $\frac{1}{2}$ pour 40^{cc} de collodion. Mais, en diminuant encore la dose, je n'obtins plus aucune augmentation de sensibilité (*Poggend. Ann.*, t. CLIII, p. 233, et *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. VII, p. 276). L'effet de la dilution

Je constatai, de plus, en poursuivant mes recherches, que toutes les matières colorantes ne rendent pas les préparations photographiques sensibles aux rayons absorbés. Ainsi, l'indigo et le bleu d'aniline qui absorbent fortement la lumière jaune ne rendent pas les pellicules photographiques sensibles au jaune. Par contre, cet effet est produit dans la perfection par la cyanine, qui absorbe le jaune rouge (1). Les substances qui se manifestèrent ensuite comme les plus efficaces sont la fuchsine, le rouge de naphtaline, le vert d'aldéhyde et le violet de méthyle.

Les effets produits par ces substances cadrèrent parfaitement avec la théorie que j'ai exposée plus haut, je veux dire qu'elles rendirent la pellicule photographique, et spécialement le bromure d'argent, sensible aux rayons qu'elles absorbent en plus grande quantité. J'observai en outre qu'un certain nombre de matières colorantes, tout en augmentant la sensibilité de la pellicule pour les rayons qu'elles absorbent, *diminuent* en même temps la sensibilité pour les rayons plus réfrangibles. C'est surtout pour la fuchsine que ce phénomène est frappant. Colorez de fuchsine du bromure d'argent : sa sensibilité pour le jaune devient beaucoup plus grande que celle qu'il a pour le bleu, dont l'action est, dans les conditions ordinaires, la plus énergique de toutes. Bien plus : sa sensi-

de fuchsine est beaucoup moins frappant. Plus tard, je reconnus que l'on peut ajouter la couleur aux plaques photographiques toutes préparées; il suffit de verser sur elles la dissolution colorée et de laisser sécher. (*Photogr. Mittheil.*, t. XII, p. 286.)

(1) Mes premiers essais sur la cyanine remontent à 1875. (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VIII, p. 1635.)

bilité pour le bleu devient notablement plus faible que celle qu'il aurait présentée sans être coloré.

Il en est de même des autres matières colorantes : l'augmentation de sensibilité pour les rayons absorbés est concomitante avec une diminution de sensibilité pour les rayons les plus facilement réfrangibles, les plus proches.

Ainsi, le bromure d'argent coloré au rouge de naphtaline est notablement plus sensible pour le jaune vert que le bromure ordinaire ; au contraire, il est moins sensible que le bromure pur pour le bleu vert, voisin dans le spectre. On constate des faits analogues quand on emploie le vert au picrate de rosaniline ainsi que le vert d'aldéhyde (1).

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 978 : « Ce phénomène singulier est, ainsi que je l'ai signalé en 1874, *loc. cit.*, analogue à la dispersion anormale décrite par Kundt (dans les *Poggendorff's Annalen* CXLII, p. 163; CXLIII, p. 259; CXLIV, p. 128) ; cette dispersion se produit facticement dans les solutions de matières colorantes employées par moi; l'indice de réfraction s'élevant notablement du côté de la bande d'absorption situé vers le rouge, et diminuant beaucoup de l'autre côté.

» Selon que l'indice de réfraction s'élève ou diminue, la sensibilité augmente ou diminue également, de sorte que l'action chimique de la lumière paraît dépendre de la vitesse de la lumière dans les milieux excitables. » Je reproduis ce passage de la *Photogr. Corresp.* (1884, p. 133) à cause des théories analogues que l'on a récemment émises.

Dès 1874, j'ai signalé une autre particularité de la sensibilité partielle pour les couleurs spectrales augmentée par les agents absorbants, la voici : le maximum de la sensibilité photographique ainsi produite ne coïncide pas exactement avec la bande d'absorption, mais est situé un peu plus vers le rouge. Ainsi le rouge de naphtaline absorbe la lumière entre E et D, l'absorption commence en E, monte rapidement dans le milieu de DE, atteint son maximum en E $\frac{3}{4}$ D et diminue encore avant D. Mais, pour les plaques au bromure ou au chlorure d'argent colorées par le rouge de naphtaline, le maximum de l'action photo-

Mes recherches ultérieures m'ont amené à constater que la sensibilité des trois sels haloïdes d'argent (chlorure, bromure et iodure d'argent) pour les rayons peu réfrangibles était bien faible. Cette remarque n'avait pas été faite plus tôt parce que l'on n'exposait pas assez longtemps. Quand on expose longtemps, la sensibilité de ces corps dans le spectre solaire va jusqu'au rouge [1]; pour le bromure d'argent, elle s'étend même jusqu'à la partie invisible située au-delà du rouge (ultra rouge), de sorte que j'ai pu photographier les raies de cette région [2].

Ainsi, l'addition des matières colorantes a pour résultat d'*augmenter* plutôt que de faire naître l'isochromatisme des plaques photographiques. Une expérience que j'ai faite dix ans plus tard montre bien l'importance de cette augmentation, puisque j'ai constaté qu'une plaque au bromure d'argent colorée à l'éosine était soixante fois plus sensible *au jaune* qu'une plaque ordinaire.

J'essayai aussi de colorer des pellicules autres que celles

graphique est situé en D même et s'étend encore un peu au delà dans l'orangé. De même, le picrate de méthylorosaniline présente une bande d'absorption dans l'orangé, au milieu, entre *d* et C. La bande d'action photographique plus forte, ainsi produite, se trouve néanmoins plus rapprochée du rouge, tout près de B.

Ce phénomène n'a rien d'extraordinaire, Kundt ayant démontré que la bande d'absorption n'a pas une position constante, mais *recule souvent, d'autant plus vers l'extrémité rouge du spectre que la dispersion de l'agent ajouté est plus grande* (*Poggendorff's Annalen*, Jubelband, p. 615). J'ai observé dans une dissolution d'alcool ces bandes d'absorption mentionnées plus haut, tandis que, dans les plaques, l'absorption se produit dans les couches de collodion les plus réfrangibles (*loc. cit.*).

(1) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1874, p. 546.

(2) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 1875, p. 1635.

au bromure d'argent; j'obtins, avec une pellicule au chlorure d'argent colorée de rouge de naphtaline, des résultats véritablement surprenants.

Sa sensibilité était presque celle de l'œil humain, c'est-à-dire maxima pour le jaune, moins forte pour le vert jaune et l'orangé, faible pour le bleu et le rouge ([1]).

Au cours d'expériences ultérieures, je constatai un fait curieux, c'est qu'un assez grand nombre de matières colorantes, qui agissaient favorablement sur le bromure d'argent, n'avaient pas toujours sur le chlorure d'argent la même influence.

Telle est, par exemple, la fuchsine. Elle rend le bromure d'argent extrêmement sensible au jaune, le chlorure d'argent beaucoup moins. Le rouge de naphtaline, au contraire, actionne, impressionne favorablement ces deux sels. Quant à l'iodure d'argent, ces mêmes matières l'impressionnent aussi, mais moins énergiquement.

La Photographie spectrale a tiré grand parti des résultats de ces recherches. Quant aux expérimentateurs qui n'observèrent pas scrupuleusement les précautions dont je ne m'étais jamais départi, ils éprouvèrent de graves échecs, dont j'ai parlé plus haut. De là à mettre en doute mes découvertes, il n'y avait qu'un pas.

Edmond Becquerel, le premier qui en démontra expérimentalement l'exactitude (*Comptes-Rendus*, 27 juillet 1874), se servait d'une substance, la *Chlorophylle,* qui répondait complètement au principe que j'avais énoncé :

([1]) *Poggendorff's Annalen,* t. CLIII, p. 235.

augmentation de sensibilité pour les rayons qu'elle absorbe.

Mais Edmond Becquerel ne fit qu'un nombre d'expériences relativement assez petit. Désireux de voir mes résultats confirmés par d'autres observateurs, je décidai le capitaine Waterhouse, chef de la section photographique du *Surveyors General Office* de Calcutta, à diriger ses recherches de ce côté ([1]). Je l'avais rencontré, en 1875, faisant partie de la mission anglaise envoyée aux îles Nicobar pour observer l'éclipse du soleil, et je lui avais montré des plaques spectrales exécutées par moi. Je l'approvisionnai moi-même de matières colorantes convenables; de son côté, il se procura des substances que je n'avais pas encore essayées, si bien qu'il ne se contenta pas de recommencer nos expériences mais qu'il les reprit en les modifiant ([2]).

Le soleil du sud favorisa les expériences de Waterhouse, qui confirmaient absolument mes assertions et, de plus, révélèrent de nouveaux faits dont on reconnut plus tard l'importance; c'est ainsi qu'il expérimenta l'éosine, que je lui envoyai au moment où Bayer venait de la découvrir. Il constata la merveilleuse sensibilité pour le jaune produite par cette nouvelle matière colorante, mais il ne lui reconnut aucune utilité pratique. Il était réservé à d'autres de mettre en lumière ces avantages.

Quelque temps auparavant ([3]), j'avais déjà fait cette observation : de ce qu'une pellicule photographique se montre sensible pour une certaine couleur spectrale, on ne peut

([1]) *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft,* 1875, p. 136.
([2]) *Photogr. Mittheilungen,* t. XII, p. 196, 247; t. XIII, p. 17.
([3]) *Photogr. Mittheilungen,* t. XI, p. 99.

inférer qu'une matière de même couleur produira le même effet, car l'intensité des rayons réfléchis par les matières colorantes est extraordinairement différente de celle des rayons de même couleur du spectre solaire. Le jaune du spectre solaire, par exemple, est d'une intensité telle que les yeux peuvent à peine en soutenir l'éclat et, en comparaison, le jaune de la matière colorante la plus claire semblera terne et foncé; la différence est beaucoup moins marquée entre l'éclat d'un grand nombre de matières bleues et le bleu du spectre. Ainsi un jaune de chrome clair paraîtra quatre fois plus clair qu'un bleu d'outremer clair, tout au plus; au contraire, le jaune du spectre de Vierrodt passe pour 100 fois plus clair que la partie du spectre dont la couleur correspond au bleu d'outremer. Par conséquent, si l'on se sert de plaques aussi sensibles pour le jaune que pour le bleu du spectre, elles seront impressionnées 25 fois moins par le jaune de chrome que par l'outremer. C'est pourquoi, revenant sur ma première expérience, décrite plus haut, j'ai pu écrire [1] :

« Si l'on veut influencer des matières bleues et jaunes placées côte à côte, il faut éclairer au moyen de verres jaunes qui arrêteront suffisamment le bleu, ou bien augmenter la sensibilité des matières pour le jaune. »

Quand les travaux de Waterhouse furent connus, on se décida à ajouter quelque peu foi à ce nouveau procédé et un certain nombre de chercheurs commencèrent à s'en occuper.

[1] *Poggendorff's Annalen*, CLIII, p. 245.

Dès l'année 1865, le baron Ransonnet, en Autriche, eut l'idée de produire des photolithographies colorées : il proposait de prendre trois négatifs du même objet coloré, l'un à travers un verre rouge, l'autre à travers un verre bleu, le troisième à travers un verre jaune; puis de les transporter sur pierre par la photolithographie. De la sorte, on aurait obtenu trois pierres correspondant, la première à l'action des rayons rouges, la seconde à celle des rayons bleus, la troisième à celle des rayons jaunes; on les aurait recouvertes des couleurs convenables et l'on aurait superposé sur une même feuille les trois épreuves successives, comme dans le tirage des chromolithographies; on aurait obtenu de la sorte une image présentant toutes les couleurs de l'original ([1]). Charles Cros et Ducos du Hauron, en 1869, émirent le même principe ([2]).

La mise en œuvre échoua pour une première raison, c'est que l'on n'avait pas de pellicule photographique suffisamment sensible pour le jaune et le rouge. On ne peut en obtenir une qu'en appliquant mon principe publié en 1873; Charles Cros et Ducos du Hauron, pour exécuter la photographie en couleurs choisirent l'éosine, que Waterhouse avait déjà essayée. Ils furent suivis dans cette voie par Albert l'aîné, photographe de la cour de Munich, qui introduisit l'impression phototypique dans son procédé et, par cette combinaison, obtint, en 1876, d'excellents résultats.

([1]) *Photographische Correspondenz,* t. VI, p. 199.

([2]) Ils choisirent comme couleurs fondamentales le jaune rouge, le violet et le vert.

Du reste, ce procédé est essentiellement différent du mien, qui a pour but de faire, d'après des objets colorés, des reproductions photographiques noires, dans lesquelles les diverses nuances correspondent exactement aux diverses intensités lumineuses de l'original. Dans le procédé d'impressions photographiques en couleurs auquel je viens de faire allusion, on se sert de trois plaques négatives, l'une dans laquelle *toutes* les couleurs ont agi, *sauf le rouge*, et qui fournit la plaque phototypique pour le rouge, une seconde dans laquelle toutes les couleurs ont agi, *sauf le bleu*, et qui fournit la plaque phototypique pour le bleu, une troisième enfin, dans laquelle toutes les couleurs ont agi, sauf le jaune, et qui fournit la plaque phototypique pour le jaune (1).

Mais ici il fallait empêcher certaines couleurs d'agir, tandis que, dans les photographies d'objets colorés, chaque nuance devrait agir proportionnellement à sa valeur lumineuse.

Une autre raison, essentielle celle-là, qui empêcha d'aboutir les efforts de Ducos et d'Albert, c'est que le choix des couleurs à appliquer sur les trois plaques était abandonné à l'imprimeur; dès lors on conçoit qu'elles ne rendaient qu'avec une approximation, variable suivant la vue de chaque ouvrier, les nuances de l'original; en tous

(1) Pour comprendre immédiatement le principe de ce procédé, il n'y a qu'à se reporter à la Photographie noire ordinaire. Celle-ci exige un négatif dans lequel toutes les couleurs ont agi, *sauf le noir*, et ce négatif — reproduit noir pour blanc et blanc pour noir — fournit un positif qui est la véritable image de l'original. (Pour plus de détails, *voir* Vogel, *Lehrbuch der Photographie*, 3e édit., p. 158.)

cas, ce n'était que par exception qu'elles répondaient exactement à la couleur qui, interceptée par les verres colorés, n'avait *point* agi sur la plaque sensible.

La plupart des images (reproductions de cretonnes) différaient tellement de l'original qu'il était impossible de reconnaître dans ces copies aucune des nuances du modèle.

L'émotion produite au début par ces procédés de polychromotypie (impressions en diverses couleurs) ne fut pas de longue durée; ces théories nouvelles eurent du moins un bon résultat : grâce à elles on acquit la connaissance de règles pratiques relatives au traitement des pellicules photographiques additionnées de matières colorantes.

Ducos du Hauron publia le récit de ses expériences [1]. Albert se contenta de transmettre les siennes à son fils le Docteur E. Albert (*Photogr. Corresp.* 1884, p. 184).

Le monde photographique se tenait toujours sur la réserve à l'égard de ces recherches; il n'accorda pas plus d'attention aux essais faits à Philadelphie par Ives; celui-ci, suivant mon ancien procédé, arrosait des plaques de collodion au bromure d'argent avec des solutions alcooliques de chlorophylle [2], éveillait ainsi la sensibilité pour le rouge et prenait des images colorées de ces plaques à travers un verre jaune [3].

Sur ces entrefaites, le procédé au collodion avait trouvé

(1) Ducos du Hauron, frères. *Traité pratique de la Photographie des couleurs* (Héliochromie). In-8, 1878 (Paris, Gauthier-Villars).

(2) La chlorophylle avait été découverte par Becquerel, en 1874 (*Voir* p. 16).

(3) *Berichte der d. chemischen Gesellsch.*, t. XVI, p. 1170.

un concurrent des plus sérieux dans le procédé à la gélatine, qui venait de faire son entrée dans le monde. Je fis immédiatement des essais, afin de reconnaître le degré de sensibilité pour les rayons peu réfrangibles, qui pourrait être donné par des matières colorantes à des plaques à la gélatine rendues, par le bromure d'argent, beaucoup plus sensibles que les plaques au collodion. J'expérimentai la fuchsine et je m'assurai que mon principe, reconnu vrai pour les plaques au collodion, ne l'était pas moins pour les plaques à la gélatine; toutefois, l'effet produit était beaucoup moins énergique que celui que j'avais observé sur les plaques au collodion (¹).

Un an plus tard, Clayton et Tailfer essayèrent sur des plaques à la gélatine l'éosine dont Waterhouse avait expérimenté les effets sur des plaques au collodion et prirent un brevet pour cette application. (Ce brevet ne fut pas admis en Allemagne, l'emploi de l'éosine sur les pellicules photographiques étant déjà connu.)

En 1883, Schumann suivit les traces de Clayton et fit des expériences avec des plaques à l'éosine (²). Moi-même, je me livrai de nouveau, au commencement de 1884, à des essais dirigés dans ce sens.

En examinant au spectrographe les plaques de Clayton, je reconnus qu'elles étaient à peu près deux fois plus sensibles pour les rayons jaunes que pour les bleus. Quant à leur sensibilité pour le rouge, elle n'était pas plus grande que celle des plaques ordinaires. Je reconnus bientôt que

(¹) *Photogr. Mitth.*, 1880, t. XVII, p. 15.
(²) *Photogr. Wochenblatt,* t. IX, p. 250.

l'action de l'éosine sur les plaques au collodion humide diffère totalement de celle qu'elle exerce sur les plaques à la gélatine ou sur les plaques au collodion sec. Je réussis enfin à préparer des plaques au collodion humide dix fois plus sensibles pour le jaune que pour le bleu du spectre. Je déterminai les conditions pratiques dans lesquelles ces résultats pouvaient être obtenus et je constatai que ces plaques se prêtaient merveilleusement à la photographie des tableaux. Sur ces entrefaites, on apprit que Braun, à Dornach, et le Dr Albert, à Munich, possédaient un procédé qu'ils tenaient secret (1) pour reproduire les peintures à l'huile, en conservant les rapports exacts entre leurs diverses nuances. Cette circonstance me décida à ne pas faire plus longtemps mystère de mes résultats.

C'est le 18 avril 1884 que je présentai pour la première fois les premiers spécimens obtenus par mon procédé, au *Verein zur Forderung der Photographie.*

L'assemblée générale décida de m'accorder un prix de mille marcs, et le procédé, au point où je l'avais amené pour la pratique, fut dès lors livré à la publicité. Pour ce qui concerne la partie capitale de ce procédé, il y avait, à cette époque, onze ans que je m'étais mis à

(1) Le Dr Albert a déclaré se servir du procédé photochromique découvert par son père, procédé consistant à employer un collodion coloré, ainsi que je l'avais indiqué en 1873 (*Photogr. Correspondenz*, N° 280, p. 184). On ne sait rien de précis sur le procédé de Braun; toutefois, j'ai trouvé de l'éosine sur une plaque dont s'était servi Braun et qui m'avait été remise par le directeur de l'Imprimerie impériale, M. le conseiller privé Busse. Ce résultat suffit à caractériser le procédé en question.

l'œuvre et que j'avais fait la première expérience, la photographie d'une bande bleu foncé sur fond jaune (*Voir* p. 9); en colorant le collodion au bromure de cadmium, j'avais préparé une plaque sensible pour le jaune vert et intercepté, au moyen de verres jaunes, la lumière bleue qui agissait trop énergiquement encore sur cette pellicule.

Je n'employai plus, comme précédemment, des pellicules au collodion sec, mais des pellicules humides qui étaient beaucoup plus sensibles pour le jaune. Des recherches empiriques me firent reconnaître que, pour ces plaques, il était avantageux d'additionner le bromure d'une faible quantité d'iodure d'argent, et que, de plus, l'usage des deux bains d'argent permettait d'éviter les effets nuisibles et les perturbations que l'éosine, comme beaucoup d'autres substances organiques, produit sur les solutions d'argent employées en Photographie; j'appris, enfin, quel est le degré de réaction que doivent posséder ces bains pour donner les meilleurs résultats.

On trouvera dans les chapitres suivants les détails de ce procédé isochromatique au collodion. Minutieusement décrit dans les revues spéciales [1], il est maintenant tombé dans le domaine public et mis en pratique par des établissements de premier ordre, entre autres par la *Photographische Gesellschaft*, de Berlin, et par *Hannfstaengel,* de Munich.

Il exige, il est vrai, de grandes précautions, d'autant

(1) *Photogr. Mittheilungen,* fasc. I et II de mai 1884.

plus qu'on a reconnu que la sensibilité totale des plaques est toujours diminuée par l'addition des matières colorantes et qu'il faut des expositions très longues pour arriver à prendre la photographie des tableaux à l'huile. Mais on peut tourner la difficulté en se servant de la lumière solaire ou, comme le fait le Dr Albert, d'une lumière électrique très puissante ([1]). L'emploi de la lumière solaire permet de réduire au quatorzième la durée de l'exposition.

Mais le soleil n'est pas toujours visible et la lumière électrique n'est pas entre les mains de tout le monde.

Je revins donc aux premiers essais que j'avais tentés pour approprier à la reproduction des corps colorés des plaques de gélatine très sensibles, c'est-à-dire pour les rendre sensibles au rouge et au jaune.

Pour simple qu'elle paraisse, je ne laissai pas de trouver la chose assez difficile. La sensibilité variait suivant la qualité de l'émulsion de gélatine. De plus, les plaques au collodion et les plaques à la gélatine étaient impressionnées par les mêmes matières colorantes d'une manière toute différente. Ainsi, le violet de méthyle donne pour les rayons orangés une sensibilité très grande aux premières, presque nulle aux secondes. En outre, les plaques à l'état humide agissaient beaucoup plus énergiquement que les plaques à l'état sec.

Heureusement, je ne restai pas seul à me livrer à ces essais. A la suite de ma publication sur le procédé iso-

([1]) *Photographische Correspondenz,* juillet 1884, I, *loc. cit.*

chromatique au collodion, un grand nombre d'investigateurs s'engagèrent dans la voie que j'avais indiquée.

Le Dr Lohse, de l'observatoire de Potsdam, recommanda la matière colorante du curcuma; Eder, de Vienne, préconisa les plaques au gélatino-chloro-bromure, colorées à l'éosine.

Ces essais ne sont pas encore terminés; néanmoins, ils ont déjà permis d'obtenir des résultats pratiques. L'azaline, une matière colorante que je me propose d'étudier encore, m'a donné d'excellents résultats; elle augmente la sensibilité des plaques à la gélatine non seulement pour le jaune, mais aussi pour le rouge; elle diminue notablement la sensibilité pour le bleu. Les plaques sèches à la gélatine azalinée se trouvent dans le commerce comme les plaques à l'éosine. Grâce à elles, il est possible à tout le monde, sans qu'il soit besoin de se donner beaucoup de peine ou d'avoir des appareils coûteux, d'obtenir des photographies d'objets colorés dans lesquelles sont fidèlement reproduites les diverses intensités lumineuses de ces objets. Ainsi s'est trouvé pleinement réalisé l'espoir que j'exprimais il y a onze ans, à propos de ma première observation (*Voir* p. 11).

Dans les Chapitres suivants, on trouvera les détails des procédés isochromatiques connus jusqu'à présent.

CHAPITRE II.

Instruments servant à étudier l'isochromatisme des supports.

Les praticiens de la Photographie font bon marché de ce que l'on appelle la théorie et se laissent aller assez volontiers à railler ses représentants.

Cependant, l'exposé historique qu'on a lu dans le précédent Chapitre montre assez que la découverte des procédés isochromatiques est due essentiellement à la théorie et aux recherches spectroscopiques qu'elle a suscitées. Quand l'auteur de cet Ouvrage publia ses premières recherches spectroscopiques, les hommes du métier connaissaient très imparfaitement le spectre et les relations qui existent entre l'absorption et l'action photographique. Lea crut pouvoir obtenir, à l'aide d'expériences sans spectre, les résultats que j'avais obtenus avec le spectre; Abney soutint même assez longtemps que la pellicule photographique était impressionnée non par des rayons absorbés, mais par les rayons transmis [1]. Aujourd'hui, on a fini par abandonner cette manière de voir.

[1] *Phot. Mittheilungen,* 13e année, p. 19. Scotellari partageait la même erreur. (*Phot. Mitth.*, p. 105, 184, 208.)

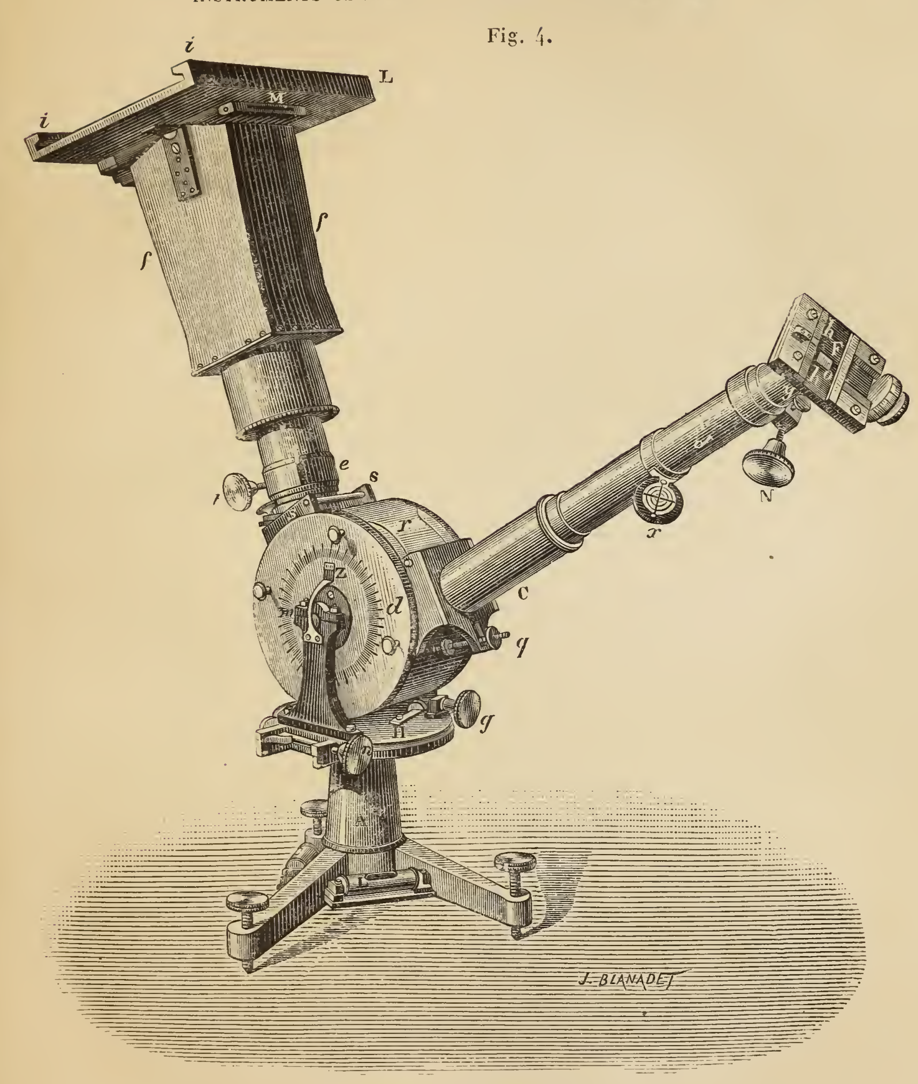
Waterhouse, Abney, Eder, Schumann, Albert, étudient assidûment le spectre pour déterminer la sensibilité isochromatique produite par les diverses matières colorantes.

Il faut d'abord connaître le spectre, puis photographier la planche en couleur. L'auteur a construit deux appareils pour la photographie des spectres. Le premier (le grand spectrographe) est celui qui donne les résultats les plus complets, mais le plus petit, qui est d'un prix beaucoup moins élevé, suffit dans la plupart des cas.

(*a*) *Grand spectrographe de H.-W. Vogel, construit par Schmidt et Hænsch, à Berlin.* — Cet instrument (*fig.* 4) a été exécuté en 1874, d'après les indications de l'inventeur, pour la collection de l'Académie des Sciences de Berlin; il a été décrit en 1880 dans le *Rapport sur les instruments scientifiques de l'Exposition industrielle de Berlin* (1). Il sert à photographier les parties faiblement lumineuses ou chimiquement peu actives des spectres brillants, à contrôler la sensibilité des préparations photochimiques (à l'égard du spectre solaire), enfin à étudier les variations de l'action chimique à divers moments de la journée et à diverses saisons. Il se compose essentiellement d'un spectroscope à deux prismes, mais l'arête réfringente de ces prismes est horizontale et il y a une disposition qui permet de diriger facilement le collimateur *b* vers le soleil ou toute autre source lumineuse. A cet effet, l'instrument est doué d'un double mouvement de rotation autour de l'axe vertical A et de l'axe hori-

(1) *Bericht über die wissensch. Instrumente der berliner Gewerbeausstellung*, p. 380. (Berlin, Springer).

Fig. 4.



$\frac{1}{4}$ de la grandeur naturelle.

zontal *m*. Ce système permet d'éviter l'emploi de l'héliostat et la diminution de lumière par réflexion (des miroirs spéculaires) qui en est la conséquence.

Les deux prismes P en flint, de 60°, se trouvent dans le tambour métallique *d* (*fig.* 5) qui porte, d'une part, le collimateur *b* avec sa fente *a*, d'autre part (à la place de la lunette du spectroscope ordinaire) une chambre noire photographique *f*, dont l'objectif est un double aplanat de Steinheil dans la monture *e*. L'appendice de tôle, en forme de boîte, porte à sa partie supérieure une planchette L, en bois, dans la rainure *i* de laquelle (*fig.* 4) peut glisser un châssis à plaque sensible ou un verre mat pour observer les images qui viennent s'y reproduire. La planchette L tourne autour d'un axe O, mais une vis latérale S (*fig.* 5) permet de la maintenir dans n'importe quelle position. Grâce à ce système, le plan de l'image peut recevoir diverses inclinaisons par rapport aux rayons incidents, et il est possible de mettre nettement au point les diverses parties du spectre dont le foyer est inégalement éloigné. La chambre noire et le collimateur A reposent sur des supports *r* qui peuvent être légèrement déplacés autour de la périphérie du tambour *d*; de plus, ils peuvent tous deux tourner autour d'axes horizontaux *s* et être fixés à l'aide de vis *q* (que la disposition de la *fig.* 4 ne permet pas d'apercevoir). De la sorte, il est facile de mettre au point de manière à avoir le minimum de déviation pour chaque rayon.

Pour pouvoir diriger exactement l'instrument vers le soleil, on a adapté au collimateur un disque *x* et à la

fente une pinnule *y*. Si l'on place l'instrument de telle sorte que les rayons solaires passant par l'ouverture *y* touchent exactement le centre du disque *x*, on aperçoit, sur le verre dépoli de la chambre noire, un spectre de l'objet, parallèle à *ii*, d'une longueur de $0^{m},066$. On met les plaques sensibles dans un châssis photographique et, après avoir enlevé le verre dépoli, on glisse le châssis dans la rainure. En le déplaçant plusieurs fois, on peut prendre sur la même plaque six spectres et plus. Le châssis peut recevoir des plaques de deux grandeurs différentes, 100×183 et 110×80. Pour être à même d'empêcher l'action de certaines parties du spectre sur la plaque, on a adapté à l'inetrument deux couvercles à coulisse M (on n'en voit qu'un sur la *fig.* 4) placés en face l'un de l'autre et qui, par des fentes convenables, peuvent s'enfoncer aussi profondément que l'on veut.

Pour de courtes expositions au spectre solaire, il suffit de diriger exactement le collimateur au moyen de la pinnule. Le soleil reste alors une minute au moins dans le champ de vision de l'instrument. Pour des expositions de plus longue durée, il est nécessaire que l'instrument suive la marche du soleil ; on obtient ce résultat en tournant de temps en temps les vis sans fin *n* et *g* (*fig.* 4) qui s'engrènent dans des roues adaptées l'une à la périphérie du tambour *a*, l'autre à la plaque tournante horizontale H.

Un cercle gradué, qui se trouve sur le tambour *d*, et une aiguille Z permettent de lire à chaque instant la hau-

teur du soleil, après que l'appareil a été placé horizontalement grâce aux deux niveaux du pied.

Pour essayer les diverses substances sensibles, on se sert d'une fente cunéiforme, large de $0^m,002$ à un bout qui va se rétrécissant peu à peu (à l'autre bout) jusqu'à O. Elle donne un spectre dont les raies sont d'un côté indécises et claires, de l'autre nettes et peu lumineuses. Dans la photographie, ces raies s'étendent d'autant plus vers le côté obscur que la partie correspondante du spectre est plus claire ou que la substance essayée est plus vivement impressionnée par les rayons auxquels elle est exposée. On peut donc, d'après la longueur des raies, apprécier, d'une part, la clarté de la partie du spectre que l'on étudie et, d'autre part, la sensibilité de la substance.

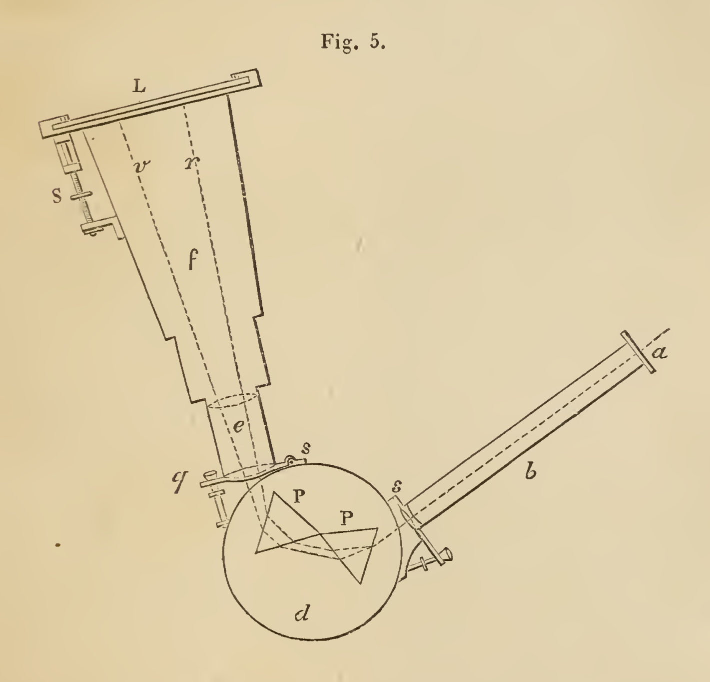
Lorsqu'on se propose de photographier diverses sources lumineuses les unes à côté des autres, on se sert d'une fente spéciale, disposée d'après les indications de Lockyer, représentée dans la *fig.* 4. Cette fente, longue de $0^m,025$, est recouverte d'une plaque mobile à poignées, *h*, percée d'une ouverture *o*, large de $0^m,005$ et maintenue par un ressort F qui s'engage dans de petits trous pratiqués sur la partie antérieure de la plaque [1].

La partie de la fente visible par l'ouverture *o* fournit un spectre large de $0^m,005$ environ. Quand on l'a photographié, on enlève la première source de lumière, on

[1] Dans la *fig.* 4, cette fente est tournée vers le lecteur beaucoup plus que dans la réalité, afin qu'on puisse la voir dans tous ses détails; il est évident que, dans sa position exacte, la fente doit être parallèle aux arêtes réfringentes des prismes.

déplace la plaque *h* de $0^m,005$, c'est-à-dire jusqu'à ce que le ressort F s'engage dans le trou le plus rapproché, puis on place la seconde source de lumière devant la fente, et l'on photographie son spectre sur la même plaque

Fig. 5.



sans déplacer le châssis qui la contient. La fente est ouverte et fermée par une vis dont la tête est graduée, de sorte que l'on peut lire exactement la largeur de la fente.

Pour exclure la lumière diffuse, le tambour *d* du spectrographe est soigneusement enveloppé de velours.

On met l'instrument au point de la manière suivante : on détache la chambre noire avec l'objectif de l'appareil, et, suivant la méthode habituelle, on la met au point bien nettement sur un objet éloigné; pour cela, on tourne le pignon *t* de l'objectif. On marque d'un trait l'écartement de l'objectif pour cette mise au point, et l'on ramène le tout à la position primitive. On dirige ensuite le collimateur du spectrographe vers le soleil et, au moyen du pignon N, on déplace la fente jusqu'à ce que les raies apparaissent avec une netteté suffisante sur le verre dépoli que l'on aura eu soin de huiler préalablement pour le rendre plus transparent. Nous préférons encore au verre mat une plaque photographique ordinaire, recouverte de collodion ioduré, argentée et bien lavée. Il va sans dire que l'on ne peut obtenir nettement toutes les raies à la fois. Quand on veut trouver le point de plus grande netteté pour un certain système de raies, on commence par mettre au point approximativement sur la raie en question, on introduit ensuite une plaque sensible dans l'appareil, on prend un négatif et l'on déplace le châssis de $0^{m},01$ dans la rainure : on tourne le pignon N de telle sorte que le collimateur soit allongé ou raccourci de la largeur d'une dent de sa crémaillère; on prend un nouveau négatif sur la même plaque et l'on recommence l'opération en changeant la position du collimateur. On développe ensuite la plaque photographique et l'on examine le spectre à la loupe; dès lors, il est facile de reconnaître quelle est la position qui permet d'apercevoir les raies en question avec la plus grande netteté.

C'est de cet appareil que je me suis servi pour faire les recherches suivantes :

Sur la relation entre l'absorption de la lumière et les phénomènes chimiques (*Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften*; 1875, p. 82); Sur le spectre de la lampe au sulfure de carbone de Sell (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VII, p. 1522); Sur la photographie des spectres de certains gaz renfermés dans des tubes de Geissler (*Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften zu Berlin*; 1879, p. 116); Sur les spectres de l'hydrogène, du mercure et de l'azote (*Id.*; 1879, p. 586). C'est également avec lui qu'ont été exécutées les différentes recherches que l'on trouvera exposées en détail dans ce Livre.

(*b*) *Spectrographe de Steinheil.* — Il est construit comme le précédent, mais il contient en outre une échelle que l'on peut photographier avec l'image. Par contre, il n'a pas le cercle vertical destiné à déterminer la hauteur du Soleil (*Ber. der Wiener Akad.*, t. XC, p. 1104).

(*c*) *Petit spectrographe de H.-W. Vogel.* — Cet appareil a la même destination que le grand spectrographe décrit plus haut; mais il est très simple, un peu ramassé et si maniable que l'on peut s'en servir pour étudier le spectre solaire, fût-on en voyage ou même sur un navire agité par le roulis. Les raies du spectre donné par cet appareil sont beaucoup moins nettes que celles du spectre obtenu au moyen du grand spectrographe. Il ne convient donc pas aux recherches exactes dans lesquelles on a besoin de raies nettement définies; mais il est suffisant

pour étudier l'action chimique du spectre sur diverses plaques, pour observer les variations de l'action chimique du spectre solaire, etc.

Cet appareil (*fig.* 6) consiste en une chambre noire en bois, longue de 17^c, large de 13^c, haute de 10^c. Cette chambre n'est pas à tiroir et porte, en H, un verre dépoli *v* (*fig.* 7) qui peut être remplacé par un châssis disposé comme l'on sait.

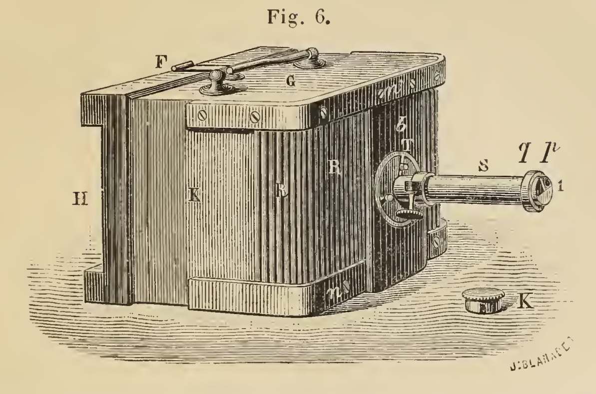
La partie extérieure de la chambre noire est constituée par un rideau mobile R, qui se déplace dans la coulisse $n\,n'$ et porte, en son milieu, une planchette *b* dans laquelle on peut visser le spectroscope S à fente horizontale *r*. L'axe du spectroscope est placé à $0^m,02$ au-dessous de celui de la chambre.

Le rideau permet de déplacer le spectroscope latéralement ; on peut ainsi prendre successivement cinq spectres verticaux sur une petite plaque de 11×8, à condition de ne pas avoir une fente trop longue.

La fente de l'instrument est parallèle à la direction du mouvement de la jalousie. Elle est cunéiforme et, par suite du non-parallélisme de ses bords, il se produit un spectre, foncé sur l'un des côtés allongés (grands côtés), clair sur l'autre et dont l'usage a été expliqué *p.* 26 du texte. L'une des fentes est fixe, l'autre est formée par la plaque *p* (*fig.* 6), qui peut tourner autour d'une vis et être fixée par celle-ci. On peut ainsi faire varier l'angle formé par les deux fentes, ainsi que les différences de clarté des deux côtés du spectre. La vis *q* règle l'écartement des deux arêtes de la fente.

Nous n'avons ici aucune lentille d'objectif. La lentille

Fig. 6.



du collimateur en tient lieu (*voir sa coupe*, *fig.* 7). Quand

Fig. 7.

$\frac{1}{3}$ de la grandeur naturelle.

on dirige l'appareil vers une source lumineuse, en tirant suffisamment, on voit apparaître un spectre objectif sur le

verre dépoli. La lentille du collimateur produit alors, avec la lumière monochromatique, une image objective de la fente sur le verre dépoli et, quand on emploie le spectre solaire, une série d'images de la fente, c'est-à-dire un spectre objectif. Bien que ce système ne soit pas optiquement parfait, on reconnaît facilement dans ce spectre les principales raies solaires.

Il y a lieu de remarquer que ce que l'on appelle la profondeur de l'instrument est très considérable pour le peu de largeur des faisceaux de rayons dont il s'agit. En allongeant la chambre noire, on ne modifie pas essentiellement la netteté. Pour mettre au point nettement, il faut donc tirer le tube à fente.

Pour se servir de l'instrument, on le prend par la poignée G (*fig.* 6); on le dirige vers le soleil, de manière que le spectroscope ne projette pas d'ombre, ou projette une ombre égale de tous côtés ([1]). En bateau, l'observateur choisit, à cet effet, une place au milieu du bâtiment et place l'instrument sur ses genoux. Un héliostat est inutile.

J'ai fait avec cet instrument les recherches suivantes : Observations spectrales photographiques sur la mer Rouge et la mer des Indes [*Poggendorff's Annalen,* t. CLVI, p. 319 ([2])]; Effets chimiques de la lumière sur le bromure d'argent pur et coloré (*Ber. d. d. chem. Gesellsch.;* 1875, p. 1635); Nouvelles observations sur la sensibilité du

([1]) Pour permettre de bien observer l'ombre, on a recouvert d'un vernis blanc la plaque E, sur laquelle est vissé le spectroscope.

([2]) Ce Mémoire contient déjà une description de l'appareil.

bromure d'argent (*Ibid.;* 1867, p. 667, et *Photogr. Mittheil.*, t. XIII, p. 30).

Le capitaine Waterhouse, à Calcutta, s'est également servi de cet instrument pour ses observations spectrales (*Voir* les Recherches spectrales de Waterhouse, dans les *Photogr. Mittheil.*, t. XIII, p. 16, 197, 223).

Il est à remarquer que le système de prismes de cet appareil absorbe énergiquement le violet. Aussi ce spectrographe convient-il moins que le grand pour étudier cette région du spectre.

Les gravures de la page 67 ont été faites d'après des négatifs pris avec le grand spectrographe.

J'ai déjà fait observer que cet appareil permettait de prendre successivement plusieurs spectres les uns à côté des autres. Lorsque je me sers de plaques à la gélatine, je n'expose le premier spectre qu'un instant, j'expose le deuxième une seconde, le troisième deux secondes, le quatrième cinq secondes, les suivants dix, vingt, cinquante secondes.

On trouve dans le *Vogel's Lehrbuch der Photographie* une planche en couleur pour l'essai pratique des spectres.

Pour préparer soi-même une planche en couleur, on prendra les papiers colorés mats de Flesche et Sabin, à Berlin, aux couleurs suivantes : jaune de Naples, jaune de chrome, minium, vert de Schweinfurth, rouge sombre, rose, vert de cinabre, bleu d'outremer, bleu de cobalt. On collera ces papiers, découpés en petits carrés, sur un carton ayant à peu près les dimensions d'une carte-album, et on les photographiera, avec de petites plaques d'essai, à travers un verre jaune.

CHAPITRE III.

Essai des matières colorantes et des supports au point de vue de l'isochromatisme.

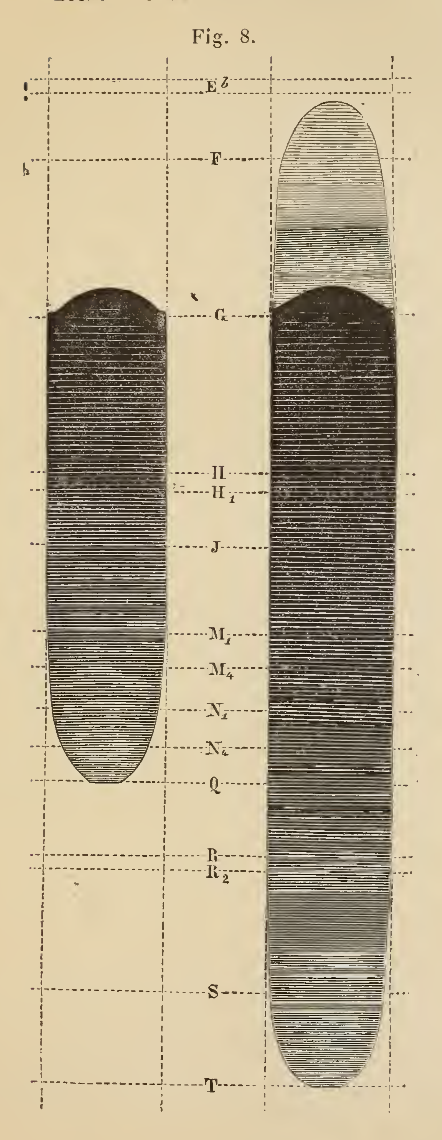
Pour essayer, au moyen du spectrographe, l'isochromatisme des plaques photographiques simples, on n'a pas besoin d'autres préparatifs que pour exécuter des épreuves ordinaires.

Deux faits, entre autres, montreront l'intérêt qui s'attache à de pareilles recherches ; c'est à l'aide du spectrographe que la différence existant entre le bromure d'argent des plaques sèches au collodion et celui des plaques sèches à la gélatine a été, pour la première fois, nettement déterminée par l'auteur (*Photogr. Mittheil.*, t. XX, p. 99); c'est également à l'aide de cet appareil que Schumann a reconnu la plus grande sensibilité de la plaque au gélatino-bromure contenant de l'iodure d'argent.

Par plus grande sensibilité, il faut toujours entendre augmentation de sensibilité pour les rayons *les moins réfrangibles*, bleu vert, vert jaune et rouge (voir *fig.* 2, *page* 6).

J. Muller, de Fribourg, est le premier qui ait étudié la différence d'impressionnabilité à la lumière existant entre

Fig. 8.



le collodion humide à l'iodure d'argent et le collodion humide à l'iodobromure d'argent. La *fig.* 8 est une copie des négatifs pris par lui.

Les raies E, F, G,... T sont des raies solaires (Fraunhofer). Les raies de H à T appartiennent à la partie ultra-violette invisible, ou difficilement visible; la partie qui s'étend de G à H est violette, la région autour de G est bleu foncé (indigo), puis vient le bleu clair jusqu'à F, et le vert de F en E.

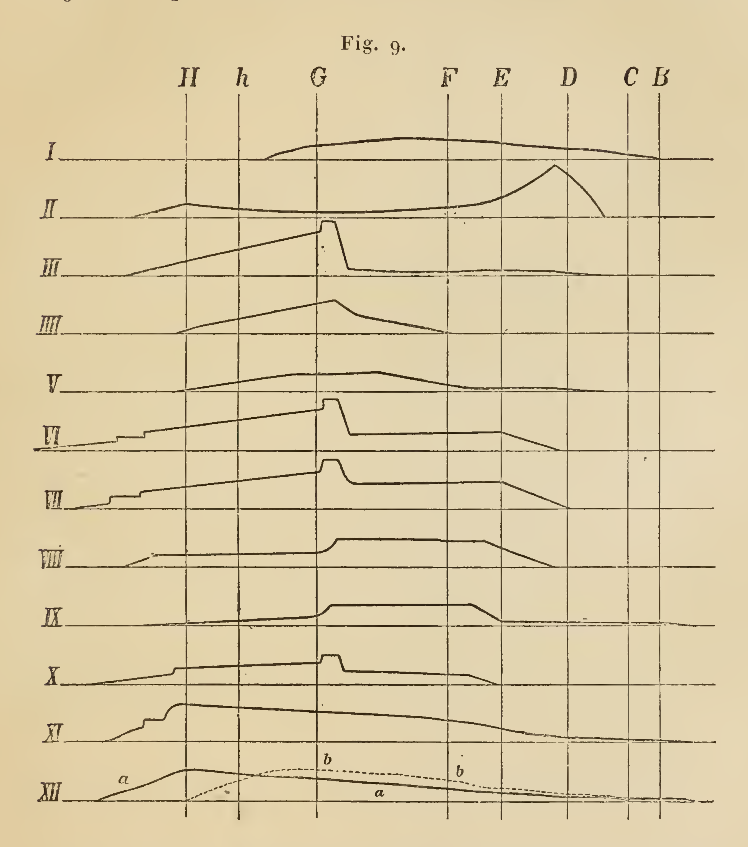
On reconnaît que l'iodure d'argent n'est guère sensible que pour l'ultra-violet, le violet et le bleu foncé et qu'en G l'action cesse subitement. L'iodobromure d'argent, au contraire, est sensible, même pour le bleu clair et le vert.

L'auteur, a démontré : 1° qu'en prolongeant notablement la durée de l'exposition, on peut prendre le spectre tout entier avec ces deux préparations, ainsi qu'avec le bromure d'argent et le chlorure d'argent purs; 2° que ces divers corps, à l'état sec, se comportent différemment. Pour rendre ses résultats plus frappants, l'auteur se sert de courbes qu'il rapporte à une horizontale divisée selon les raies du spectre solaire; ces courbes s'élèvent d'autant plus haut que l'action photographique a été plus intense au point considéré. Ainsi la courbe I (*fig.* 9) représente l'action du spectre solaire sur le chlorure d'argent pour le jour indiqué.

Ce jour-là, le violet n'exerça aucune action en H et *h*. L'action ne commença à se manifester que dans le bleu foncé, en G; elle augmenta ensuite vers F, comme la courbe I, puis elle diminua peu à peu pour aller se ter-

miner en B dans le rouge. Le chlorure d'argent était aussi, ce jour-là, plus sensible dans le bleu clair, en F, que

Fig. 9.



partout ailleurs; mais sa sensibilité s'étendait jusque dans le rouge ([1]).

([1]) En essayant la même préparation à des jours différents ou à des heures différentes, j'ai souvent trouvé des résultats différents, en raison

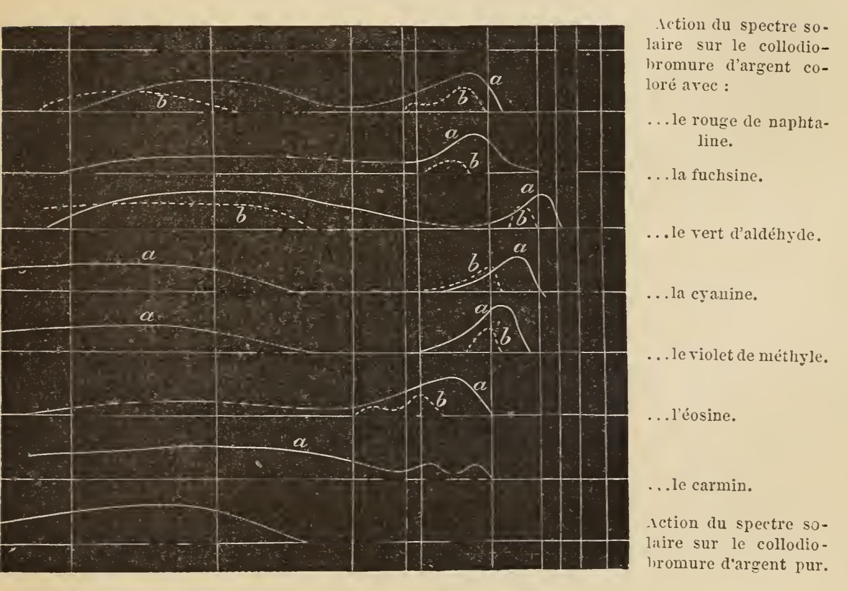
SUBSTANCE [1].	DATE DE L'EXPÉRIENCE.			DURÉE de l'exposition.
I. Chlorure d'argent.	1874.	2 Janv.	$1^h 44^m$ après-midi.	$38^m 30^s$
II. Chlorure d'argent additionné de rouge de naphtaline.	»	24 Mars	1 33 »	9 »
III. Iodure d'argent addit. de nitrate d'argent.	»	9 »	1 57 »	10 »
IV. Iodure d'argent humide.	»	9 »	1 44 »	10 »
V. Iodure d'argent sec.	»	7 Févr.	0 11 »	15 »
VI. Iodo-bromure d'argent ($AgBr^1I^1$) addit. de nitrate d'argent.	»	12 Avril	0 36 »	3 »
VII. $AgBr^1I^5$ addit. de nitrate d'argent.	»	12 »	1 35 30 »	3 »
VIII. $AgBr^1I^5$ sec.	»	12 »	0 54 30 »	7 »
IX. $AgBr^1I^5$ sec.	»	13 Mars	0 56 »	15 »
X. $AgBr^1I^1$ sec.	»	12 Avril	11 59 matin.	7 »
XI. $AgBr^1I^1$ addit. de morphine.	»	12 »	11 45 »	13 »
XII. Bromure d'argent sec. *a*	»	12 »	1 14 après-midi.	12 20
b	»	13 Mars	0 40 »	15 »

de la variation de transparence de l'atmosphère pour diverses couleurs. J'ai signalé ce phénomène dès 1874 (*Bericht d. d. chem. Gesellsch.*, t. VII, p. 88). Ces variations sont très considérables en hiver; en été, au contraire, elles sont très faibles, toutes circonstances égales d'ailleurs. De plus, l'instrument lui-même influe sur le résultat : ainsi, les prismes des petits spectrographes sont peu transparents pour le violet et l'ultra-violet, aussi ces rayons colorés produisent-ils, avec cet instrument, beaucoup moins d'effet qu'avec le grand spectrographe dont les prismes sont en flint-glass blanc. Pour les essais de ce genre, on fera bien de se servir toujours d'un seul et même instrument et de ne pas le démonter.

[1] Les exposants indiquent le nombre d'équivalents de Br et d'I.

Pour se rendre compte de la modification que l'addition d'une couleur peut faire subir à l'action du spectre sur le chlorure d'argent, il suffit de regarder la courbe II de la *fig.* 9, dans laquelle le chlorure d'argent a été additionné

Fig. 10.



de rouge de naphtaline et qui est ainsi parvenue à son maximum de sensibilité pour la région D, c'est-à-dire pour le jaune et le vert jaune.

Cette explication suffira à faire comprendre les autres courbes, sans plus de détails. La durée de l'exposition modifie naturellement la longueur des spectres d'une façon notable; plus l'exposition aura été courte, plus la partie

où l'action a atteint son maximum d'intensité ressortira nettement.

Pour reconnaître *a priori* l'effet que produira une addition de matière colorante, on examine directement, sans photographie, le spectre qu'elle donne. On dissout la matière dans l'alcool, et l'on étend la solution peu à peu jusqu'à ce que le liquide devienne suffisamment transparent pour que les bandes d'absorption soient visibles; on les observe avec le spectroscope du petit spectrographe que l'on fera bien d'engager dans le support universel de Vogel ([1]).

La *fig.* 11 représente la disposition employée pour observer. On dirige l'instrument vers le bleu du ciel et l'on verse la solution colorée dans un verre à réactif. On peut représenter par des courbes les bandes d'absorption vues directement, comme on a fait plus haut.

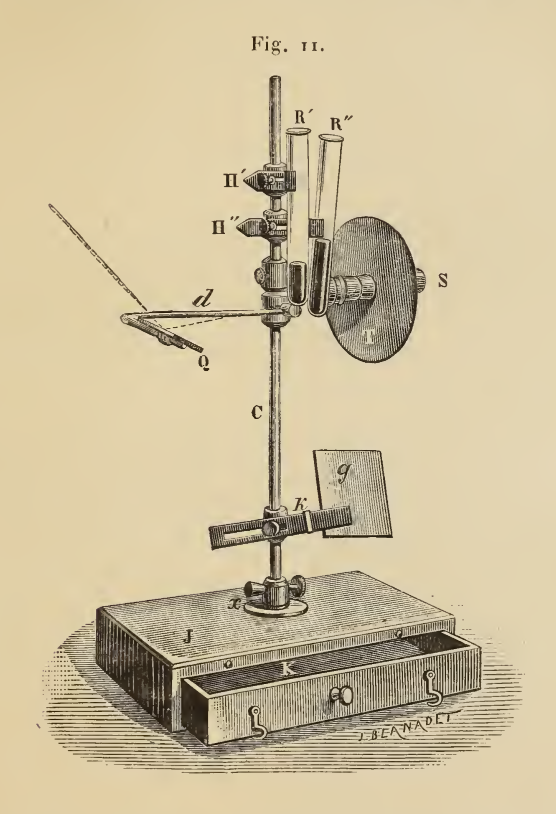
Dans la *fig.* 10, les lignes ponctuées représentent l'absorption produite par les matières colorantes dont le nom est inscrit en regard desdites lignes; les lignes pleines, au contraire, représentent l'effet produit par le spectre sur les pellicules photographiques au bromure d'argent colorées à l'aide de ces matières.

Le rapport entre l'action chimique et l'absorption ressort immédiatement de la comparaison : c'est dans la région où l'absorption est plus forte que l'action chimique est la plus énergique; celle-ci, comme je l'ai fait remarquer (p. 12), dépasse un peu vers la droite (rouge).

([1]) On peut se le procurer chez Schmidt et Hænsch, opticiens, à Berlin.

Autre observation curieuse : les agents d'absorption n'influencent pas le collodion au bromure d'argent quand il est préparé avec un excès de sel de brome. Mais l'action

Fig. 11.



de la matière colorante s'accuse nettement quand on a trempé les plaques dans une solution très étendue de nitrate d'argent, de tannin ou de morphine.

Le rouge de naphtaline ne peut donc, quand il est seul,

donner au bromure d'argent la propriété d'être sensible au jaune; il lui faut, pour cela, la présence d'un corps qui absorbe énergiquement l'iode et le brome libres. Il en est de même pour la cyanine. Il y a donc lieu d'établir une distinction entre les corps qui, grâce à leur pouvoir d'absorption optique, rendent le bromure d'argent sensible à certains rayons du spectre, et les sensibilisateurs ordinaires qui agissent en vertu de la faculté de se combiner chimiquement avec l'iode et le brome.

Ces sensibilisateurs ordinaires agissent tels quels, pourvu qu'ils n'affaiblissent pas l'absorption optique produite par la combinaison de l'argent avec l'haloïde; les autres n'agissent qu'en présence d'un corps qui se combine avec l'iode ou le brome.

C'est pourquoi l'auteur a donné aux premiers le nom de *sensibilisateurs optiques*, par opposition au nom de *sensibilisateurs chimiques* réservé aux seconds. Il n'y a absolument rien d'impossible à ce qu'un sensibilisateur soit à la fois optique et chimique, et un examen attentif révèlera certainement bon nombre de ces corps. Mais on conçoit aussi que les matières colorantes, en présence d'un sensibilisateur chimique, ne produisent pas toujours l'effet désiré : elles deviennent inertes, en effet, quand la matière colorante exerce sur le sensibilisateur une action décomposante.

Ce n'est pas tout : *l'action des matières colorantes est, pour une même combinaison de l'argent avec le même haloïde, extraordinairement différente selon la nature des plaques.* C'est avec les plaques collodionnées sèches

au bromure d'argent que l'action se manifeste le plus sûrement. Tous les spectres représentés *fig.* 10 ont été obtenus sur des plaques sèches, collodionnées et au bromure d'argent. Beaucoup de matières colorantes, telles que le violet de méthyle ou la cyanine, qui produisent des effets excellents sur le bromure d'argent sec, n'agissent pas ou presque pas sur les pellicules de collodion au bromure d'argent, humides de solution de nitrate d'argent.

L'action exercée sur les plaques à la gélatine récemment découvertes est encore différente. Dans ces plaques, le bromure d'argent est d'une nature toute différente et, par suite, se comporte tout différemment. La gélatine elle-même peut être considérée comme un sensibilisateur chimique faible, dont la présence provoque l'action des sensibilisateurs optiques comme celle du nitrate d'argent pour les plaques sensibles à l'indigo.

Les plaques à la gélatine non colorées se distinguent elles-mêmes nettement, dans leur sensibilité

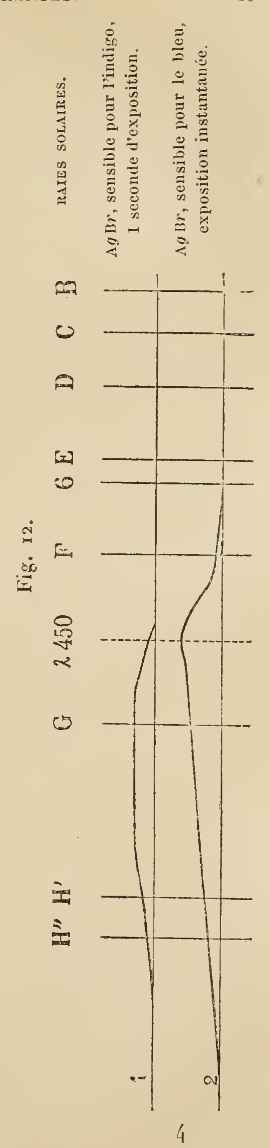


Fig. 12.

pour les couleurs, des plaques au collodion. La *fig.* 12 permet de comparer ces deux modifications du bromure d'argent. Elle représente par des courbes, en divers points du spectre désigné par les raies solaires, l'intensité de l'action lumineuse pour le bromure d'argent des plaques collodionnées (1) et des plaques gélatinées (2).

L'auteur appelle le bromure d'argent des plaques collodionnées *sensible à l'indigo,* et celui des plaques à la gélatine *sensible au bleu,* parce que leur maximum de sensibilité existe, pour le premier dans l'indigo (ligne G), pour le second dans le bleu clair. Mais il ne faut pas en inférer que ces deux espèces de bromure ne soient sensibles que pour l'indigo ou le bleu. J'ai déjà fait observer plus haut le contraire pour le collodion au bromure d'argent. Mais avec le gélatinobromure d'argent, il est encore plus facile de photographier le spectre tout entier qu'avec le collodion : il suffit que l'exposition ne dure pas plus de 5 à 20 secondes. La sensibilité des plaques gélatinées pour les couleurs est notablement influencée par la présence de l'iodure d'argent. Le maximum de sensibilité recule alors du côté du vert. En principe, les matières colorantes ajoutées au bromure d'argent produisent des effets analogues sur le gélatinobromure d'argent et sur le collodion; mais l'intensité de l'effet est bien différente. Ainsi, la fuchsine et le violet de méthyle, qui agissent si énergiquement sur le collodion, n'influencent que très faiblement les plaques à la gélatine.

C'est avec l'éosine que les différences sont le mieux ccusées entre le collodion au bromure d'argent humide

ou sec et le gélatinobromure d'argent. Comme les recherches faites à l'aide de cette matière sont les premières qui aient abouti à un résultat pratique, je les expose en détail dans le Chapitre suivant; on verra jusqu'à quel point la même matière colorante agit différemment sur des véhicules différents.

APPENDICE.

Formules.

Pour mes premiers essais, je me suis servi des préparations suivantes (voir *Poggendorff's Annalen*, 1874, t. CLIII, p. 219) :

(1) *Collodion brut*, 2 pour 100 de pyroxyline, 50 pour 100 d'alcool, 50 pour 100 d'éther.

(2) *Collodion bromuré*. Dissoudre 1^{gr} de bromure de cadmium dans 10 d'alcool, filtrer. Mélanger 1^{vol} de la liqueur filtrée avec $4\frac{1}{3}^{vol}$ de collodion brut (1). J'ai fait en sorte que ce collodion contînt plus de pyroxyline que le collodion iodé ordinaire, afin d'obtenir une pellicule plus épaisse.

(3) *Collodion chloruré*. J'ai mélangé 4^{vol} de collodion brut avec 1^{vol} d'une solution alcoolique de chlorure de calcium pur, dont 10^{cc} correspondaient exactement, d'après le titrage, à 1,024 de KI.

Pour pyroxyline, j'ai fait choix de la celluloïdine préparée par Schering, à Berlin, produit que l'on a débarrassé, au moyen d'un traitement convenable, des éléments étrangers, ou accessoires (gomme, sucre, xyloïdine), qui se trouvent toujours dans le coton-poudre pour collodion.

J'ai essayé aussi de rendre les collodions plus riches en sel que je ne l'avais indiqué en (2) et (3); mais cette addition eut pour résultat de séparer en couches le bromure et l'iodure d'argent.

Pour bain d'argent, je prenais une solution de 1 partie d'$AgO\,AzO^5$ dans 10 parties d'eau, avec 6 gouttes d'acide nitrique par 300^{cc}. Mon collodion ioduré était sensibilisé dans un bain particulier contenant $0^{gr},25$ de KI pour 100^{gr} de $AgO\,AzO^5$. L'addition de KI est nécessaire pour enrichir un peu le bain en AgI. Les solutions d'argent de la concentration que je viens d'indiquer dissolvent beaucoup de AgI et par suite attaquent notablement les plaques collodionnées-iodurées. L'addition de KI a pour effet de remédier à cet inconvénient. Cependant les plaques au collodion bromuré — je l'ai déjà démontré il y a vingt ans — ne doivent pas, *pour rester exemptes d'iode*, être préparées dans un tel bain, contenant AgI; car, il s'y combine toujours un peu de AgI.

Il est encore à remarquer que les plaques au bromure et au chlorure doivent séjourner dans le bain d'argent beaucoup plus longtemps que les plaques à l'iodure, la formation de AgCl et de AgBr étant beaucoup plus lente que la formation de AgI. Pour la formation de AgBr, il m'a fallu, par exemple, sept minutes par un temps frais, tandis que la formation de AgI était terminée en trois minutes.

Dans les bains d'argent plus concentrés, la formation de AgCl et de AgBr se produit plus rapidement; j'ai, à plusieurs reprises, employé avantageusement de ces bains à 12 et 15 pour 100 de $AgO\,AzO^5$ ($AgNO^3$).

Tantôt les plaques dont je viens de parler étaient exposées sèches, tantôt elles n'étaient séchées qu'après un lavage à l'eau distillée, puis à l'eau ordinaire, et encore à l'eau distillée.

Comme *développateur*, j'ai employé les solutions suivantes :

(*a*) Pour le développement *acide* (voir dans mon *Lehrbuch der Photographie*, 3ᵉ édition, les détails sur les développements acide et alcalin); 5^{gr} de sulfate de protoxyde de fer, 3^{gr} d'alcool, 100^{gr} d'eau, $0^{gr},2$ d'acide sulfurique en mélange; pour développer les plaques sèches, 10^{cc} avec quelques gouttes d'une solution acide de 1 partie de $AgOAzO^5$, 1 partie d'acide citrique, dans 50 parties d'eau.

(*b*) Pour le développement *alcalin*, mélanger 10^{cc} d'ammoniaque avec 90^{cc} d'alcool, mélanger 7^{cc} de cette solution avec 6 gouttes d'une solution de KBr à 8 pour 100 de sel et 6 à 10 gouttes d'une solution de 10^{gr} d'acide pyrogallique dans 100^{gr} d'alcool. Le développement alcalin donne des images beaucoup plus intenses que le développement acide et va beaucoup plus vite; mais il donne facilement des clichés irréguliers; on ne peut l'employer que pour AgCl et AgBr.

A l'époque où le procédé des émulsions au collodion faisait des progrès rapides, j'employai celle de Warnerke (*Phot. Mittheil.*, t. XIV, p. 30) qui ne se trouve plus aujourd'hui dans le commerce. Voici un procédé à l'aide duquel on peut préparer soi-même l'émulsion au collodion.

Au début, j'ajoutais directement au collodion les ma-

tières colorantes. Il faut, pour procéder ainsi, de plus grandes quantités de matières, parce qu'une partie assez considérable se trouve entraînée. Plus tard, je colorai la pellicule terminée en l'arrosant avec les solutions alcooliques de matières colorantes et en la faisant sécher.

Voici les proportions qui m'ont donné les meilleurs résultats : on dissout $0^{gr},15$ de rosaniline dans 40^{cc} d'alcool, et l'on colore avec ce liquide du collodion bromuré; 7 gouttes de dissolution de rosaniline pour 240^{cc}, puis 5 gouttes de solution alcoolique saturée de vert d'aldéhyde, pour 20^{cc} de collodion au bromure de cadmium, avec $1\frac{1}{3}$ pour 100 de bromure de cadmium; puis, 7 gouttes de solution saturée de rose de naphtaline pour 80^{cc} de collodion bromuré. Pour colorer la plaque sèche complètement terminée, on l'arrosera avec des solutions plus étendues : par exemple, 1 goutte de solution saturée de rouge de naphtaline pour 100^{cc} d'alcool, ou 3 gouttes de solution de vert d'aldéhyde pour 10^{cc} d'alcool ou solution saturée de cyanine, 1 pour 3000.

On peut colorer les plaques à la gélatine en les baignant dans les solutions de matières colorantes; mais ce procédé n'est pas à recommander, car la matière colorante pénètre inégalement dans la pellicule de gélatine dont elle colore la surface plus fortement que l'intérieur. Je préfère donc colorer l'émulsion liquide de gélatine, pour verser ensuite sur la plaque cette émulsion déjà colorée. C'est ainsi que l'on obtient des plaques gélatinées à l'éosine, en mélangeant 100^{cc} d'émulsion de gélatine avec 2^{cc} de solution alcoolique d'éosine à 1 pour 400.

PRÉPARATION DE L'ÉMULSION AU COLLODION.

Procédé Warnerke.

Alcool, 125^{cc} / Éther, 125 }	250^{cc} (1)
Pyroxyline	12^{gr} (2)
Nitrate d'argent cristallisé	21^{gr}
Bromure de zinc	11 à 12^{gr}
Eau régale	5^{cc}

On met la pyroxyline dans un vase de grandeur convenable et l'on y verse peu à peu l'alcool et l'éther. Généralement, on fera mieux de commencer par l'alcool. On agite de manière à dissoudre complètement la pyroxyline. Lorsqu'il n'y a plus de résidu, on dissout les 21^{gr} de nitrate d'argent dans aussi peu d'eau distillée que possible, en facilitant la dissolution à l'aide de la chaleur; puis, on ajoute 5 ou 6 gouttes d'acide nitrique pur et l'on verse cette solution d'argent par petites parties dans le collodion, en agitant fortement le flacon après chaque addition. Cette opération et les suivantes doivent être exécutées dans l'obscurité. Souvent, le nitrate d'argent se dépose en cristaux en arrivant dans le collodion, mais cela n'a pas d'inconvénient.

On ajoute ensuite au collodion le bromure de zinc, préalablement dissous dans une petite quantité d'alcool. On l'ajoute, comme l'argent, par petites portions, ce qui est très important et, après chaque addition, on agite

(1) D'autres opérateurs préfèrent un collodion plus liquide; ils recommandent d'employer 240^{cc} d'alcool et autant d'éther.

(2) L'auteur s'est toujours servi de papiroxyle.

fortement le flacon. Le collodion se décolore peu à peu par suite de la formation de bromure d'argent. Lorsqu'on a ajouté tout le bromure de zinc, on a une émulsion d'une consistance et d'un aspect crémeux; vue à jour tombant, elle est blanchâtre; par transparence, elle est orange. Vingt-quatre heures plus tard, la couleur orange disparaît et l'émulsion prend une teinte blanchâtre. D'après M. Warnerke, il est préférable que le bromure de zinc soit acide et non neutre; selon lui, ce bromure doit contenir un excès d'acide chlorhydrique. On dissout le bromure de zinc dans son poids d'alcool.

A l'air, le bromure de zinc se liquéfie facilement et est souvent impur, en raison de l'oxyde de zinc qu'il contient. La meilleure manière de le conserver est de l'avoir en solution alcoolique; comme l'oxyde de zinc n'est pas soluble dans l'alcool, on peut l'éliminer par filtration. Pour trouver la proportion convenable entre le bromure de zinc et le nitrate d'argent, on fait un essai qui guide pour toutes les opérations suivantes. Il faut prendre des proportions telles qu'une petite partie du nitrate d'argent ne se décompose pas et n'aille pas se transformer en bromure d'argent. La meilleure proportion, c'est que, sur 17 parties de nitrate d'argent, 14 se transforment en bromure et 3 ne subissent pas de décomposition (Warnerke).

Le bromure de zinc se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther; c'est une raison pour le préférer aux bromures moins faciles à dissoudre; de plus, il donne une pellicule très dense, ce qui permet d'éviter les reflets produits par la réfraction des rayons lumineux au verso

de la plaque. Le bromure de cadmium donne une pellicule très transparente.

L'auteur essayait la concentration de la solution de bromure de zinc en en mélangeant 1^{cc} à 3^{cc} d'une solution de nitrate d'argent à 1 pour 10 et en opérant ensuite un second titrage avec sa solution d'iodure de potassium, qui est d'un usage très général pour l'essai des bains d'argent (*voir* son *Lehrbuch*, 3e édition, p. 365). Il a reconnu ainsi que sa solution de bromure de zinc contenant 1 pour 5 d'alcool correspond à 27^{cc},5 de solution d'iodure de potassium.

Il opérait le mélange de la manière suivante :

Procéde Vogel.

600^{cc} de collodion	....	2 pour 100
200 —	....	4 pour 100

On mélange avec 34,8 de sel d'argent dissous dans 348^{cc} d'alcool chaud à 80°, puis avec 6 gouttes d'acide nitrique de densité 1,4.

On retire ensuite 180^{cc} de ce collodion au nitrate d'argent; on y ajoute, dans l'obscurité, 102^{cc},8 de bromure de zinc, puis 9^{cc} d'eau régale.

On mélange alors le tout avec 66^{cc} de collodion au nitrate d'argent (*voir* plus haut), de façon que le liquide présente nettement la réaction de l'argent.

Essai de l'émulsion par les réactifs. — Après avoir

ajouté la totalité du bromure de zinc, on aura soin de s'assurer qu'il est bien resté dans l'émulsion un excès de nitrate d'argent non décomposé. A cet effet, on verse dans une petite quantité d'eau distillée une très petite partie de l'émulsion. La pyroxyline et le bromure d'argent se précipitent. On filtre le liquide clair et on le divise en deux parties; à l'une d'elles, on ajoute quelques gouttes d'une solution de bromure de potassium, qui doit produire un léger trouble laiteux et non un précipité caséeux. A l'autre partie du liquide filtré, on ajoute un peu de nitrate d'argent. Ce liquide ne doit pas produire de trouble, à plus forte raison pas de précipité. L'un ou l'autre accuserait non un excès d'argent mais, au contraire, un excès de brome.

Pour faire l'essai de l'argent, il est bien plus commode de laisser s'évaporer une goutte d'émulsion sur une plaque de verre et de verser ensuite une solution jaune de chromate de potasse. S'il y a excès d'argent, l'émulsion ne tarde pas à se colorer en rouge.

Addition de l'eau régale. — Tous les bromures, sauf le bromure de lithium et le bromure de strontium, donnent des voiles que l'addition de l'eau régale a pour objet d'éviter. D'autres acides pourraient produire le même effet; mais l'eau régale est préférable, car, avec elle, le chlorure d'argent se forme plus lentement, ce qui est excellent pour l'émulsion. Pour que l'eau régale puisse servir, il faut qu'elle soit rouge orangé. On la préparera en mélangeant 1 partie d'acide nitrique de densité 1,4 (chimiquement pur) avec 2 parties d'acide chlorhydrique. Verser

goutte à goutte les 9^{cc} indiqués plus haut (5, d'après Warnerke) et, après chaque addition, agiter vivement le flacon.

Essai de l'émulsion. — Après l'addition de l'eau régale, on recherche, comme précédemment, s'il y a un excès d'argent et l'on ajoute, s'il le faut, du collodion contenant du nitrate d'argent.

Lavage de l'émulsion. — L'émulsion contient fréquemment un léger excès de nitrate d'argent, d'eau régale, ou de nitrate de zinc formé par double décomposition. Ces corps altèrent l'émulsion au bout de quelque temps : il faut donc les enlever, c'est ce que l'on fait au moyen du lavage. Le procédé le plus simple consiste à verser l'émulsion, en un mince filet, dans un vase où l'on fait arriver en même temps de l'eau par un robinet, tout en remuant le tout au moyen d'une baguette de verre. La pyroxyline et le bromure d'argent se précipitent ; on les recueille dans une toile tendue sur un entonnoir et on lave pendant quelques minutes, sous un robinet d'eau, jusqu'à ce que le liquide qui s'écoule ne soit plus trouble. On tord la toile, de manière à exprimer l'eau de la masse recueillie, puis on plonge cette masse dans l'alcool pour faire disparaître autant que possible les dernières traces d'eau ; on la replace ensuite sur un morceau de toile et l'on exprime l'alcool. Cette dessiccation par l'alcool n'altère pas la sensibilité de l'émulsion et doit être préférée, par conséquent, à la dessiccation par la chaleur.

On peut opérer ce lavage aussitôt qu'on a ajouté les dernières gouttes d'eau régale ; mais il vaut mieux atten-

dre quelques jours, ou même quelques semaines, selon les circonstances. On ne peut donner de règle rigoureuse : il faut essayer de temps en temps une petite quantité d'émulsion, pour voir si elle possède toutes les qualités voulues.

Reconstitution de l'émulsion. — Le précipité ainsi lavé et séché ne peut servir qu'à la préparation définitive de l'émulsion. On introduit le précipité dans une bouteille, on ajoute peu à peu un mélange de parties égales d'alcool et d'éther et l'on agite vivement la bouteille jusqu'à ce que l'émulsion ait pris la consistance convenable.

Pour s'assurer de ce dernier point, on verse de l'émulsion sur une plaque, de la même manière que lorsqu'on répand du collodion. Aussitôt que la pellicule est formée, on l'examine par transparence ; elle doit être diaphane, mais assez dense et nullement striée. Pour que l'émulsion soit bonne, elle doit paraître rouge orangé par transparence et, dans la lumière réfléchie, présenter une surface brillante, légèrement bleuâtre.

On filtre l'émulsion à travers un petit tampon de chanvre humecté d'alcool et placé dans l'entonnoir. Elle se conserve indéfiniment et ne fait que s'améliorer avec le temps; elle s'épaissit, devient plus sensible, et donne des plaques plus intenses.

S'il vient à se produire des voiles, on peut le plus souvent les faire disparaître par l'addition de quelques gouttes d'une solution alcoolique faible d'iode.

[L'auteur faisait sécher dans une cuvette propre l'émulsion obtenue d'après le procédé mentionné ci-dessus ; puis

il lavait plusieurs fois la pellicule à l'eau distillée et la faisait sécher; il mettait ensuite toutes les pellicules dans un flacon où il les dissolvait dans 600^{cc} d'alcool et 900^{cc} d'éther.]

Manière d'opérer. — La meilleure manière consiste à commencer par préparer ses plaques de verre au moyen d'une solution gélatinochromée (*voir* Chap. VI), puis de les recouvrir d'émulsion et de laisser sécher. On peut colorer ultérieurement ou ajouter la matière colorante à l'émulsion (*voir* plus haut) ([1]).

DÉVELOPPEMENT.	POUR DES EXPOSITIONS courtes.	POUR DES EXPOSITIONS de longue durée.
Carbonate d'ammoniaque cristallisé, frais, dissous dans l'eau à 1 pour 6....	15^{cc}	10 gouttes (1^{cc}).
Solution de bromure de potassium à 1 pour 4......	5 gouttes.	5 gouttes ($\frac{1}{2}^{cc}$).
Solution alcoolique d'acide pyrogallique...........	25 à 30 gouttes.	12 gouttes $\frac{1}{2}$.
Eau......................	0	15^{cc}.

([1]) L'opérateur ne devra pas oublier de procéder au lavage des plaques couchées à la gélatine bichromatée. Cette opération est nécessaire pour éviter les insuccès tels que cristallisations, piqûres noires, réductions partielles, etc.

CHAPITRE IV.

De l'action des matières colorantes à l'éosine sur divers supports.

Dans le Chapitre précédent, j'ai signalé combien est différente l'action de la même matière colorante sur diverses pellicules photographiques au bromure d'argent.

Ainsi, par exemple, le violet de méthyle, essayé au spectre solaire avec des plaques collodionnées, séchées, au bromure d'argent, donne pour l'orangé une sensibilité excellente, presque égale à la sensibilité pour le bleu; au contraire, la sensibilité pour l'orangé départie par le violet de méthyle à des plaques gélatinées est tout au plus égale à $\frac{1}{50}$ de la sensibilité de ces mêmes plaques pour le bleu, c'est-à-dire qu'il faut exposer pendant 50 secondes si l'on veut obtenir pour le jaune l'intensité qu'on obtient en une seconde pour le bleu (entre G et F). Les plaques au collodion donnent des résultats plus mauvais encore.

L'éosine produit des effets inverses à ceux du violet de méthyle : mélangée en solution à 1:4 à une pellicule de gélatinobromure d'argent, elle lui donne une sensibilité pour le jaune du spectre, laquelle parfois n'est

que $\frac{1}{3}$ de la sensibilité pour le bleu; mais elle communique au collodion au bromure d'argent une sensibilité pour le jaune au moins égale à la sensibilité pour le bleu; quant aux plaques collodionnées au bromure d'argent humides (c'est-à-dire exposées humides sous solution de nitrate d'argent), l'éosine leur donne une sensibilité pour le jaune qui dépasse de huit à dix fois leur sensibilité pour le bleu.

Je ne tardai pas à découvrir la cause de cette action extraordinaire de l'éosine sur les pellicules au collodion « humide ».

Quand on mélange une solution d'éosine avec une solution de nitrate d'argent, il se forme un précipité rouge d'argent et de tétrabromofluorescéine; ce précipité n'est pas altéré par l'acide acétique étendu qui décompose immédiatement le potassium-tétrabromofluorescéine et est remarquablement sensible à la lumière. J'ai cherché à produire ce précipité dans le collodion brut, en étendant sur une plaque de verre un collodion mélangé de 5 pour 100 de solution d'éosine et en plongeant dans une solution d'argent. La plaque exposée humide à l'action du spectre accusa dans le vert jaune, entre les raies D et E de Fraunhofer un effet très notable, correspondant à l'absorption par l'éosine et qui s'étendit jusqu'à F quand l'exposition fut prolongée. Dans le bleu et le violet du spectre, au contraire, il n'y eut pas trace d'action. Ainsi l'éosinate d'argent constituait une substance sensible à la lumière et qui, contrairement aux combinaisons de l'argent avec les halogènes, présente son maximum de sen-

sibilité dans le jaune vert, ce qui dépend de son pouvoir optique d'absorption pour les rayons de cette nuance.

Cette action de l'éosinate d'argent se manifeste plus efficacement encore dans les plaques au bromure d'argent, que l'on obtient en étendant sur une plaque de verre du collodion au bromure de cadmium, contenant 5 pour 100 de solution d'éosine, et en plongeant dans une solution d'argent. Ici, le bromure d'argent et l'éosinate d'argent se précipitent en même temps; la seconde de ces combinaisons agit sur la première à la fois comme sensibilisateur optique et comme sensibilisateur chimique; par suite de cette double action favorable, accrue encore par la sensibilité particulière de l'éosinate d'argent pour la lumière, l'action du jaune sur le bromure d'argent se produit d'une façon très nette, et va jusqu'à dépasser huit ou dix fois l'action du bleu résultant de l'absorption exercée par le bromure d'argent sur les rayons bleus. Une circonstance particulière contribue encore à augmenter la puissance de ces effets : la sensibilité du bromure d'argent pour le bleu est notablement diminuée par la présence de l'éosine, de sorte qu'un négatif du spectre, pris à l'aide du bromure d'argent à l'éosine, sous une solution d'argent, en 10 secondes, n'a pas plus d'intensité dans le bleu qu'un négatif pris au moyen du bromure d'argent pur, sous une solution d'argent, en 4 secondes.

Quand on mélange une solution d'éosine à des émulsions au bromure d'argent, complètement exemptes de nitrate d'argent, il ne peut se former d'éosinate d'argent et,

par suite, l'éosine n'agit ici que comme sensibilisateur optique. Si l'action de cette substance paraît relativement plus favorable pour le collodion au bromure d'argent que pour le gélatinobromure d'argent, c'est que, dans ce dernier, la modification du bromure d'argent est tout autre que dans le premier.

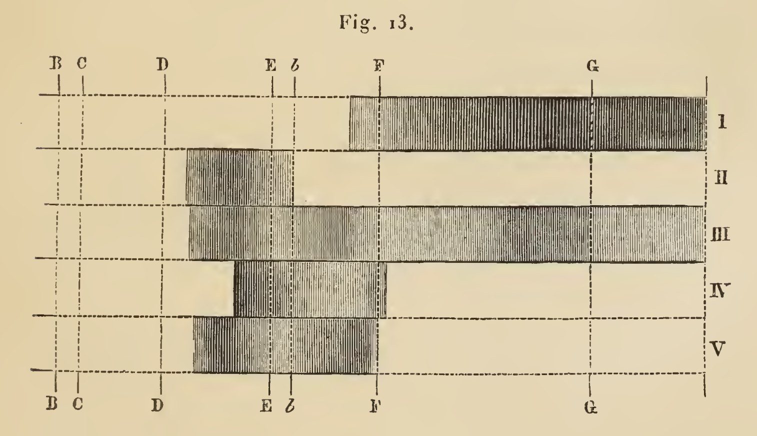
Des mélanges d'iodure et de bromure d'argent ne déterminent pas cette grande supériorité de la sensibilité pour le jaune sur la sensibilité pour le bleu. Cependant, quand il y a peu d'iodure d'argent, ces plaques sont à peu près quatre fois aussi sensibles pour le jaune que pour le bleu.

L'étude des phénomènes du spectre par les procédés optiques et par les procédés photographiques met en relief d'une façon intéressante la connexion entre l'absorption et le dégagement chimique de lumière sur laquelle repose le principe que j'ai établi. La *fig.* ci-contre accuse cette connexion et la met pleinement en évidence. La bande IV représente le spectre d'absorption de l'éosine en solution alcoolique ; la bande V, le spectre d'absorption de la même substance à l'état solide ; la bande II montre l'effet du spectre solaire sur le collodion au bromure d'argent coloré par l'éosine et exposé sous une solution d'argent ; la bande III, l'effet du spectre sur le bromure d'argent coloré à l'éosine en présence d'une petite quantité d'iodure d'argent. Ici, la seconde bande d'absorption de l'éosine apparaît faiblement entre *b* et F, c'est la bande d'action. La bande I montre l'effet photographique du spectre sur le bromure d'argent non coloré, en présence

d'une petite quantité d'iodure d'argent. On reconnaît qu'il correspond à l'action de la partie bleue dans III.

On voit que la situation des bandes d'action photographiques dans le vert jaune ne coïncide pas exactement avec celle de la plus forte bande d'absorption dans III.

Fig. 13.



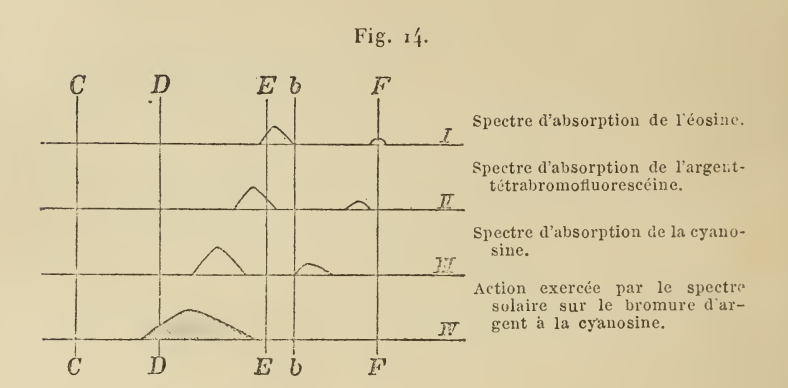
I. Effet du spectre solaire sur le bromure d'argent contenant de l'iode, sous une solution de nitrate d'argent. — II. Effet du spectre solaire sur le bromure d'argent pur, coloré à l'éosine, sous nitrate d'argent, pour une courte exposition. — III. Effet du spectre solaire sur le bromure d'argent contenant de l'iode et coloré à l'éosine, pour une courte exposition. — IV. Spectre d'absorption de la solution d'éosine. — V. Spectre d'absorption de l'éosine solide.

Cette circonstance a déjà été expliquée (Chap. I), par l'action connue du milieu sur la position des bandes d'absorption. Elles reculent souvent vers le rouge d'autant plus que la dispersion produite par le milieu est plus forte (loi de Kundt). Or le collodion produit une action dispersive bien plus forte que celle de l'alcool. En outre,

les bandes d'absorption, correspondant à l'argent-tétra-bromofluorescéine, sont un peu plus rapprochées du rouge que celles qui correspondent au potassium-tétra-bromofluorescéine (*cf.* les spectres d'absorption schématiques I et II, *fig.* 14).

Le déplacement des raies vers le rouge est encore plus

Fig. 14.



accusé dans les autres dérivés de l'éosine, par exemple dans l'éthyle-éosine, désignée dans le commerce sous le nom de cyanosine (*voir* le spectre III, *fig.* 14). Ici la principale bande d'absorption de la solution alcoolique est située au milieu entre D et E. De même, pour les plaques au bromure d'argent colorées par la cyanosine, le maximum d'effet se trouve dans le vert jaune, plus loin vers le rouge (*cf. fig.* 13, bande II, et *fig.* 14, courbe IV (¹).

(¹) Dans cette courbe on n'a représenté que l'action du spectre dans la partie C jusqu'à E.

Il est vraisemblable que dans les dérivés de l'éosine encore plus éthylés, le déplacement de la bande d'absorption vers le rouge est plus marqué encore que pour la cyanosine.

L'intérêt de cette constatation est aussi bien pratique que théorique, car à cette déviation correspond une augmentation notable de la sensibilité pour la lumière jaune. L'éosine ordinaire est plus sensible pour le jaune vert que pour le jaune : ce fait se rapporte également à la place occupée par sa bande d'absorption.

Vu les résultats déjà obtenus, on peut être sûr d'arriver également à faire agir les nuances orangées et les nuances rouges; il ne s'agit que de substituer à l'éosine une autre matière colorante : celle-ci devrait avoir dans le rouge sa bande d'absorption et être capable de former, comme l'éosine, une combinaison avec l'argent.

Avec les plaques sèches, il est dès maintenant facile de provoquer la sensibilité pour le rouge et pour l'orangé, par addition de matières colorantes absorbant ces deux couleurs.

Ainsi, le violet de méthyle rend le collodiobromure d'argent sec parfaitement sensible pour l'orangé; le vert à l'aldéhyde le rend sensible pour le rouge.

J'ai déjà fait observer plus haut que l'éosine agit moins favorablement sur le bromure d'argent, sensible pour le bleu, de l'émulsion de gélatine, que sur le bromure d'argent du collodiobromure. Toutefois, la qualité des émulsions de gélatinobromure d'argent a une influence très considérable à cet égard. La sensibilité pour le jaune acquise

par nombre de ces émulsions est à peine $\frac{1}{50}$ de la sensibilité pour le bleu ; pour d'autres émulsions préparées par moi, la sensibilité pour le jaune était tout au plus $\frac{1}{3}$ ou $\frac{1}{2}$ jusqu'au double de cette dernière. La réaction acide des émulsions n'est pas la cause de ce phénomène, car il se produit aussi quand on neutralise par l'ammoniaque. De plus, diverses émulsions au bromure d'argent se comportent différemment vis-à-vis d'autres matières colorantes.

Le docteur Eder, de Vienne, a signalé le premier une particularité intéressante que j'ai également observée dans mes expériences : la sensibilité pour le jaune s'accroît notablement quand les plaques gélatinées, colorées à l'éosine, sont humides. Effectivement, un essai m'a permis de constater que certaines plaques, humides, étaient cinq fois plus sensibles pour le jaune qu'à l'état sec. Ce phénomène s'explique facilement par la relation intime entre l'absorption et les phénomènes chimiques : l'absorption par la solution d'éosine est notablement plus considérable que l'absorption par la matière colorante sèche. L'intensité des bandes d'absorption de la *fig.* 13, nos IV et V, permet d'en juger. Malheureusement, les plaques à la gélatine humides donnent des images indécises, de sorte que ce fait intéressant n'a pu donner lieu à aucune application utile.

Indépendamment de l'éosine, j'ai essayé la tétraiodofluorescéine, la diiodofluorescéine, la tétrabromodinitrofluorescéine, la méthyléosine et la dichlorofluorescéine. Les spectres d'absorption sont presque exactement identiques, quelque différents que soient ces corps sous le

rapport de l'intensité de la fluorescence. Leur action sensibilisante sur le collodion au bromure d'argent est aussi analogue. Les différences ne sont que quantitatives. La méthyléosine et la tétrabromodinitrofluorescéine sont les substances qui donnent le moins de sensibilité pour le jaune. Par contre, la seconde bande d'absorption produite par la méthyléosine entre *b* et F est remarquable par son action photographique.

Les produits de substitution iodés se sont montrés supérieurs aux produits de substitution bromés d'autant plus qu'ils donnaient des images plus intenses.

CHAPITRE V.

De la sensibilité des plaques isochromatiques et de l'emploi des verres jaunes.

Par l'addition de la matière colorante au collodion, on augmente, il est vrai, la sensibilité de la pellicule par rapport aux rayons colorés que cette matière absorbe, mais généralement on diminue en même temps la sensibilité pour les rayons plus réfrangibles.

Résultat : *Une perte de la sensibilité totale* pour la lumière blanche.

Les plaques isochromatiques sont donc, sans aucune exception, moins sensibles que les plaques ordinaires de même origine.

Pour le collodion humide, j'ai trouvé que la sensibilité des plaques colorées à l'éosine est égale à $\frac{1}{3}$ de la sensibilité des plaques ordinaires. Pour les plaques sèches au collodion, il en est de même. Les *plaques à la gélatine* colorées par l'azaline ont exigé, pour le même objet, *sans verre jaune*, une exposition deux fois et demie plus longue que les plaques non colorées, de la même émulsion.

J'ai déjà dit, dans l'*Introduction*, que les plaques colorées, employées seules, reproduisaient le bleu avec

autant de clarté que le jaune; comme on demande au bleu d'être plus sombre, on l'affaiblit par interposition d'un verre jaune, en avant ou en arrière de l'objectif. L'exposition, naturellement, est encore prolongée par cet artifice. De combien? cela dépend absolument de l'intensité lumineuse du verre jaune. L'auteur se sert de deux sortes de verre jaune : un clair et un foncé, selon l'intensité du bleu dans l'original.

Avec les verres jaune clair, l'exposition doit être triple, avec les verres jaune foncé six fois aussi longue que sans verre, de sorte qu'avec ces derniers, il faut exposer de dix-huit à vingt fois aussi longtemps qu'avec une plaque ordinaire non colorée.

On peut, par l'emploi de la lumière solaire, dans les reproductions de tableaux, de tapis, etc., diminuer de beaucoup la durée de l'exposition. Quand on se sert de plaques *ordinaires* pour ces reproductions, on peut estimer que la durée de l'exposition à la lumière solaire est de huit à dix fois plus courte qu'à la lumière diffuse. Quand on se sert de plaques isochromatiques, la diminution est encore plus grande. D'après des expériences faites dans le nouvel atelier de l'École technique supérieure, disposé de telle sorte qu'il est facile de photographier avec ou sans soleil, la reproduction du *Soleil de minuit* de Douzette, dans lequel les teintes rouges ont une grande importance, reproduction opérée au moyen de plaques à l'azaline, a exigé, sans soleil, 70 minutes ; avec le soleil, à travers un verre jaune foncé, au commencement de novembre, à 2^h de l'après-midi, $5^m 15^s$. Le négatif obtenu

avec le soleil a été un peu surexposé; les teintes rouge violet et les teintes rouges y étaient bien plus nettement séparées que dans le négatif fait à la lumière du ciel.

L'expérience fut répétée, avec une lumière solaire *trouble*, le 20 novembre, à $12^h 30^m$; ici la durée convenable de l'exposition fut de 18 minutes.

En général, les peintures à l'huile demandent à être exposées deux fois plus longtemps que les aquarelles; c'est pourquoi l'on dit que les couleurs à l'huile absorbent beaucoup de lumière. Du reste, la même matière colorante, délayée avec de l'huile, paraît, dès qu'elle est sèche, plus foncée que quand elle a été délayée avec de l'eau. La teinte jaune de l'huile se mélange à la couleur. Ce qui contribue beaucoup à augmenter la durée de l'exposition, c'est que la couche brillante de vernis de la peinture à l'huile agit comme un miroir en réfléchissant beaucoup de lumière.

Il en est autrement pour les tapis, pour les étoffes imprimées. Ces objets absorbent effectivement beaucoup de lumière, de sorte que la même matière colorante paraît notablement plus foncée dans la fibre que si on l'étend sur du papier, tout en lui laissant la même concentration. Ces objets exigent autant de durée d'exposition que les peintures à l'huile.

L'action chromatique du jaune et du rouge se produit mieux à la lumière solaire qu'à la lumière du ciel; parce que, dans cette dernière, les rayons jaunes et les rouges prédominent sur les bleus, ce qu'indique du reste suffisamment la couleur jaune du disque solaire.

La couleur de la lumière diffuse joue un grand rôle dans la photographie des objets colorés. Le bleu pur du ciel donne au jaune et au rouge moins d'intensité que ne fait le ciel voilé de nuages d'un blanc pur. Un épais brouillard gris fait souvent paraître rouges les flammes éloignées, parce que la lumière rouge est la moins absorbée, ou réfléchie, par le nuage. Cette circonstance fait supposer que la lumière réfléchie par un brouillard gris est plus riche en rayons rouges et jaunes. Quand, en effet, on photographie une planche en couleurs, même à travers un verre jaune, la prédominance des rayons bleus est bien marquée. Avec la même espèce de plaques à l'azaline, si le ciel est clair, le jaune de chrome est reproduit avec au moins deux fois la même intensité que le bleu d'outremer et le rouge de minium; mais, si le temps est nébuleux, le jaune de chrome et l'outremer, d'une part, le cobalt et le minium, d'autre part, semblent avoir à peu près la même intensité.

Vraisemblablement, les brouillards jaunâtres, tels qu'on en voit rarement dans nos régions, agiraient autrement.

J'ai, en outre, fait des expériences avec la lumière électrique. Je me servais de réflecteurs d'un blanc mat, non brillants. Les 6 lampes donnant une lumière équivalente à celle de 1200 bougies, dont je me servais, étaient en général à 1^{m},50 de l'original, et les points lumineux étaient sans écrans; ceux-ci, nécessaires pour les portraits, ne le sont pas pour les reproductions.

Une chromotypographie dont la reproduction par un ciel clair de septembre exigeait 4 minutes, ne demanda

pas plus de 1 minute avec la lumière électrique, toutes circonstances égales d'ailleurs.

Naturellement, quand on emploie tous ces genres d'éclairage, il faut avoir soin qu'il n'arrive à l'objectif aucune lumière réfléchie. La meilleure manière de reconnaître ces lumières fausses est de regarder en mettant la tête devant l'objectif.

Remarquons encore que les peintures de nuances claires exigent une tout autre exposition que les peintures foncées. Ici l'expérience est le seul guide auquel on puisse se fier.

Au sujet des verres jaunes, il y a encore quelques points à faire observer.

Un inconvénient des verres jaunes, c'est que, malgré toutes les recommandations, les fabricants n'arrivent pas à vous les livrer toujours de la même nuance; ces verres sont tantôt trop clairs, tantôt trop foncés, d'autres fois ils sont jaunâtres, ou verdâtres, et cette circonstance influe sur l'action des plaques à l'azaline.

M. Obernetter, frappé de ces inconvénients, a essayé d'y remédier en employant du collodion coloré en jaune intense au moyen de curcuma et appliqué sur du verre. Il a obtenu en effet une pellicule jaune, pouvant servir à l'usage voulu.

Quoi qu'il en soit, le curcuma ne colore pas toujours uniformément les pellicules. C'est ce qui m'a décidé à essayer les couleurs d'aniline. L'*aurantia* suffit à tout : dissoute dans le collodion, elle fournit une pellicule dont l'action est supérieure même à celle des meilleurs verres et

qui laisse bien mieux passer le vert, le jaune et le rouge. Il est un fait qui surprend les personnes non initiées : c'est que les verres colorés ne laissent passer la lumière correspondant à leur propre couleur qu'en affaiblissant beaucoup cette lumière. J'ai essayé par la photométrie spectrale une lumière qui avait traversé un verre jaune.

Voici ce qui passa :

	LUMIÈRE VERTE. Région de la bande de l'éosine.	LUMIÈRE JAUNE ORANGE. Tout près de la raie D.	LUMIÈRE ROUGE. Près de la raie du lithium.
Pour un vieux verre à miroir, jaune foncé....	36,5 pour 100.	57,6 pour 100.	64 pour 100.
Pour deux verres clairs, jaune verdâtre, appliqués l'un contre l'autre.........	25,2 pour 100.	40 pour 100.	56 pour 100.

La lumière est donc affaiblie par ces derniers verres bien plus que par les premiers. Dans des essais avec la planche en couleurs, je constatai aussi que, pour un verre jaune foncé, une exposition de 15 secondes suffisait, tandis que pour le verre double il fallait 20 secondes.

La pellicule d'aurantia était au contraire remarquablement plus claire pour l'œil et d'un jaune bien plus vif que le verre jaune foncé. Comparé avec la pellicule, le verre paraissait d'un jaune gris. En mesurant au photomètre, je constatai que la pellicule d'aurantia laissait passer 84, 4 pour 100 de lumière orangée, tandis que le verre jaune foncé n'en laissait passer que 67, 25 pour 100.

Ici également, la différence en faveur de la couche orangée était bien évidente.

La différence est encore bien plus frappante quand on photographie une planche en couleurs. Tandis que par un temps gris un verre jaune foncé exige pour l'azaline 16 secondes d'exposition, une exposition de 10 secondes suffit avec une pellicule d'aurantia.

Il est vrai qu'une pellicule de collodion à l'aurantia n'est pas aussi durable qu'une plaque de verre. Mais il est facile de la rendre aussi résistante qu'un négatif : il n'y a qu'à la recouvrir d'un vernis. La sensibilité pour la lumière n'est pas un obstacle, car on met le verre jaune à l'intérieur de la chambre noire, derrière l'objectif, et là, quand on ne s'en sert pas, il est à l'abri de la lumière. Du reste, si la pellicule vient à être endommagée, il n'est pas bien difficile de la remplacer par une autre. Le principal avantage des pellicules, c'est qu'on peut les faire toujours exactement de la même nuance.

Pour préparer un collodion jaune convenable, on ajoute à 100^{cc} de collodion, contenant $1\frac{3}{4}$ de fulmi-coton, environ $0^{gr},3$ d'aurantia, et on en enduit la glace nettoyée et essuyée. Ce collodion additionné d'aurantia remplace le verre jaune sombre. Avec le collodion en question, il est suffisant, dans la plupart des cas, d'avoir un verre jaune plus clair que le Dr Eder applique moins fortement. On prend $0^{gr},22$ d'aurantia pour 100^{cc} de collodion. Quant aux portraits, il suffit d'une couche encore plus faiblement colorée. Avec les plaques sèches, on aura presque toujours besoin d'un verre jaune, ce qui n'a pas lieu si l'on

se sert du nouveau procédé isochromatique de l'auteur. (*Voir* le Chapitre suivant.) Nous conservons les verres à l'aurantia dans une boîte de carton foncé (boîte à plaques sèches vide), car ils pâlissent à la lumière et il faut les renouveler au bout de quinze jours ou trois semaines.

Les meilleures couleurs à l'aurantia sont celles que fournit l'*Aktiongesellschaft für Anilinfarben*, de Berlin. Les autres espèces ne sont pas assez solubles.

Quand on veut vernir la glace, il faut prendre un vernis qui soit également saturé d'aurantia. Souvent, les plaques perdent, par cette opération, un peu de leur intensité lumineuse, c'est pourquoi je n'emploie pas de vernis. On trouvera dans le Chapitre suivant des détails plus circonstanciés sur l'emploi des verres jaunes.

CHAPITRE VI.

Pratique du procédé isochromatique au collodion humide.

Procédé couronné par la Société pour le perfectionnement de la Photographie.

Ancien procédé avec verre jaune. — D'après les travaux que j'ai rappelés dans le Chapitre précédent, c'est sur les plaques collodionnées humides que l'éosine a agi le plus favorablement. J'ai donc commencé par chercher à développer le procédé humide à l'éosine en un procédé isochromatique.

C'est une erreur de croire que l'introduction des plaques sèches orthochromatiques ait rendu superflu le procédé humide. Ce dernier conservera toujours sa valeur pour la reproduction, bien qu'il exige un opérateur habile. Hannfstängel, de Munich, prend ses négatifs sur collodion humide exclusivement.

La Société photographique de Berlin, qui a incontestablement le premier établissement de l'Allemagne pour la reproduction des peintures à l'huile, a reproduit avec un succès extraordinaire les chefs-d'œuvre de la galerie de Brunswick, en se servant de mon procédé isochromatique au collodion humide. Il s'agissait de reproduire des

tableaux anciens, dont les teintes jaunes, ou brunes et bleues, offraient à la photographie classique des difficultés d'autant plus grandes que la plupart de ces tableaux avaient noirci. Le procédé isochromatique a permis de réussir brillamment cette tâche difficile.

Les œuvres de Rembrandt, de Ruysdael, de Van Ostade, celles même de ce peintre goguenard dont on connaît la manière d'éclairer ses personnages avec une lampe, ont été reproduites avec une fidélité de nuances véritablement surprenante, qui rend toute retouche inutile. L'auteur a vu une collection d'une cinquantaine de reproductions de ce genre, toutes admirablement bien venues. En réalité, le procédé isochromatique inaugure une ère nouvelle dans la photographie de reproduction.

Parmi les matières colorantes à l'éosine, celles que l'on trouve le plus fréquemment dans le commerce sont : l'éosine teinte jaune (scientifiquement le potassium tétrabromofluorescéine) et l'éosine teinte bleue (potassium tétraiodofluorescéine). Je ferai observer que ces produits tels qu'on les vend sont loin d'être purs, souvent ils sont mélangés de dextrine, etc.

Ces impuretés exercent sur le bain d'argent une action nuisible. La Société par actions pour la fabrication de couleurs d'aniline [1] est décidée à préparer des couleurs pures spécialement pour la Photographie; ce résultat est dû à une démarche que j'ai faite auprès d'elle. Des deux éosines, teinte jaune et teinte bleue, la seconde a plus

[1] Devant la porte de Silésie, à Berlin S.-O.

d'intensité que la première. Leurs combinaisons avec les alcalis en solution étendue permettent d'obtenir une fluorescéine remarquable. Elles se dissolvent facilement dans l'eau, moins facilement dans l'alcool, et absorbent très fortement les rayons vert jaune et les rayons vert bleu. Ajoutées au collodion ou aux plaques sèches en proportion convenable, elles les rendent sensibles pour les rayons susdits, et c'est la cause de leur vertu isochromatique. La Société par actions pour la fabrication des couleurs d'aniline ne prépare encore que l'éosine, teinte jaune, pour la photographie, éosine purifiée par deux cristallisations, comme je l'ai recommandé. Je recommande provisoirement cette couleur à toutes les personnes qui voudraient faire des expériences avec du collodion coloré. Si l'on préparait, pour la photographie, de l'érythrosine pure, celle-ci mériterait d'être préférée à l'éosine. Comme je l'ai déjà montré précédemment, l'effet des matières colorantes dépend beaucoup de la composition du collodion.

Si l'on ajoute à du collodion ordinaire environ 5 pour 100 d'une solution d'éosine ou de cyanosine à $\frac{1}{400}$, on n'observe que peu de sensibilité pour le jaune, dans les négatifs ordinaires. J'ai fait des expériences avec du collodion ioduré renfermant diverses quantités de bromure, et ces expériences ont révélé que la *sensibilité pour le jaune* augmente d'autant plus que le *collodion* est plus *riche en bromure*. J'ai donc pris comme précédemment du collodion bromuré pur. J'ai constaté qu'une faible teneur en *iode* agit *favorablement* sur la *sensi-*

bilité totale de ce *collodion* et sur la *pureté des plaques*. Lorsque le bain d'argent, à force d'avoir servi, en arrive à contenir de l'iodure d'argent, une certaine quantité d'iodure d'argent se précipite spontanément dans la plaque, de telle sorte que l'on peut employer du collodion bromuré pur. Aux bains d'argent, frais, pauvres en iodure d'argent, il est bon d'ajouter 5 pour 100 de collodion ioduré pur.

On peut admettre qu'en général la sensibilité pour la lumière blanche, inhérente aux plaques au collodio-bromure et à l'éosine, préparées dans un bain contenant de l'iodure d'argent, est trois fois plus faible que la sensibilité du collodion ordinaire pour portraits.

Formules.

1° *Solution de matière colorante.*

Je recommande provisoirement comme matière colorante, jusqu'à ce que l'on trouve dans le commerce d'autres matières colorantes, en quantité suffisante, l'éosine teinte jaune ou l'éosine teinte bleue.

On en dissout $0^{gr},5$, en agitant longtemps dans 180^{cc} d'alcool à 95°. On laisse déposer ce qui reste non dissous et on décante la solution claire.

2° *Collodion.*

On dissout 2^{gr} de bromure de cadmium dans 30^{cc} d'alcool, on filtre et on mélange 1^{vol} de la liqueur filtrée avec 3^{vol} de collodion à la celloïdine neutre à 2 pour 100.

Il y a beaucoup d'usages pour lesquels il est avantageux d'avoir une pellicule plus dense. — On dissout $2^{gr},5$ de bromure de cadmium dans 30^{cc} d'alcool, on filtre et on mélange 1^{vol} de la liqueur filtrée avec 3^{vol} de collodion, non à 2 pour 100 comme plus haut, mais à 5,2 pour 100. Ce collodion est un peu plus visqueux et s'argente plus lentement.

A 95^{cc} du collodion (2), dont j'ai parlé plus haut, on ajoute 5^{cc} de la solution d'éosine (1), et on agite bien. Pour conserver le collodion, on le met dans des flacons jaunes et on ne l'expose que le moins possible à la lumière [1].

Bain d'argent.

Nitrate d'argent cristallisé.............	50^{gr}
Eau..................................	500^{cc}
Solution d'iodure de potassium (à $\frac{1}{100}$).	13^{cc}
Acide acétique cristallisable jusqu'à réaction notablement acide (généralement 6 gouttes suffisent).	
Alcool	15^{cc}.

Je ne recommande pas l'acide nitrique pour aciduler, parce qu'il agit trop énergiquement sur la matière colorante. Il faut signaler spécialement que l'éosine est transformée par l'acide en une matière colorante jaune qui ne

[1] L'augmentation de la teneur en éosine n'augmente pas la sensibilité pour le jaune, mais ne fait que diminuer la sensibilité totale de la plaque. D'autre part, la diminution de la teneur en éosine diminue la sensibilité pour le jaune. Les proportions ci-dessus ont été déterminées par des expériences répétées avec des mélanges variés.

produit *plus* l'effet désiré : l'augmentation de la sensibilité pour le jaune. Voilà pourquoi il faut éviter un excès d'acide.

Les matières colorantes qui existent maintenant dans le commerce étant généralement impures, les plaques au collodion mélangé de matières colorantes ne doivent pas, selon moi, être plongées dans le bain où l'on termine les plaques de portrait ou les autres plaques de reproductions; ce serait dangereux pour la pureté de ce bain. Pour ne pas consommer trop de matière, je me sers de cuvettes horizontales, et non de cuvettes verticales.

Bain de développement, bain de renforcement, fixage.

On peut employer, comme tels, les solutions dont on se sert déjà dans le procédé humide ordinaire. On traite les plaques comme les plaques humides ordinaires, et c'est un avantage du procédé de ne pas exiger de modifications opératoires. Qui connaît le procédé humide ordinaire est à même d'opérer immédiatement avec le collodion coloré.

On peut employer, dans ce procédé comme dans le procédé au collodion ordinaire, le renforçateur à l'acide pyrogallique, celui au sublimé, celui à l'urane et celui au plomb.

Manière d'opérer.

On gélatinera les plaques (¹). (*Phot. Mitth.* XVII, p. 97.)

(¹) On dissout 1gr de gélatine dans 300gr d'eau chaude, on filtre et après le refroidissement on ajoute 6cc de solution d'alun de chrome à $\frac{1}{50}$

Pour les recouvrir de collodion, on opère comme d'ordinaire, mais on les laisse plus longtemps dans le bain d'argent (5 minutes au moins), parce que la formation du bromure d'argent est très lente. On laisse les plaques moins longtemps dans les bains d'argent plus concentrés.

Avant de commencer le travail, on vérifie au moyen du tournesol si le bain a une réaction acide et on ajoute, s'il le faut, de l'acide acétique cristallisable.

Il n'y a pas lieu de trop se préoccuper de l'*éclairage de la chambre obscure*. L'éosine elle-même ne rend le collodion que peu sensible pour le rouge. Si l'on tient la plaque à l'ombre autant que possible, on peut aussi se servir de lumière jaune pour l'éclairage de la chambre obscure. Quand je dois exposer la plaque à la lumière jaune directe, j'ai soin de tenir la plaque de telle sorte que sa tranche soit tournée vers la lumière; aucun danger n'est alors à craindre.

Exposition.

J'ai déjà dit que la sensibilité des plaques bromurées à l'éosine est égale à peu près à $\frac{1}{3}$ de la sensibilité des plaques collodionnées, iodurées, ordinaires. D'après cette propriété on peut régler la durée de l'exposition. Quand on prend des images colorées, par exemple la planche en

préparée à froid et filtrée. On passe bien les plaques à l'acide, on les place dans une cuvette remplie d'eau distillée, puis on les retire. On verse deux fois de la solution de gélatine sur chaque plaque; la première fois, c'est pour refouler l'eau. On ne recueille pas la portion qui s'écoule. Il est prudent d'opérer dans un local qui ne soit pas trop froid.

couleurs de mon *Lehrbuch,* l'augmentation de la sensibilité pour le jaune ne s'accuse pas autant qu'on pourrait le prévoir. Le jaune de chrome et le bleu d'outremer donnent à peu près la même valeur. L'effet de l'éosine, au contraire, se manifeste très nettement quand on prend des matières colorantes roses. Celles-ci viennent avec leur véritable valeur de ton.

Pour d'autres couleurs aussi (le vert) l'action de l'éosine est très nette.

Le disque jaune.

Quand on veut diminuer suffisamment l'action du bleu, il faut prendre des verres jaunes que l'on place devant ou derrière l'objectif. Cette dernière position est préférable. Il faut choisir ces verres avec précaution. Le verre à vitre est sillonné de veines et déforme les images ; il faut donc prendre des *glaces à miroir*, qui donnent des images d'une netteté irréprochable. La nuance de ces glaces jaunes a une grande importance. Trop foncée, elle augmente de beaucoup la durée de l'exposition ; trop claire, elle diminue le bleu. Je reconnais la nuance exacte au spectroscope. Les verres doivent éteindre presque complètement le bleu, et devenir peu à peu transparents pour le vert, de telle sorte qu'on reconnaisse la raie F en dirigeant le spectroscope vers le ciel. Le Chapitre précédent donne les renseignements permettant d'obtenir des verres jaunes au collodion qui soient convenables.

Je suis loin de vouloir dire que toute image doive être

prise à travers des disques jaunes. Il y a des objets qui, photographiés sans verre interposé, se reproduisent parfaitement : tels sont les vieux tableaux à l'huile, sans bleu ni blanc. Quand on a l'habitude des objets colorés, on reconnaît, à l'aspect, si tel ou tel objet doit être photographié librement ou par interposition de verres colorés. L'expérimentateur fera, au besoin, quelques essais pour se guider.

Quand je prends des négatifs sur collodion coloré, j'ai l'habitude de me servir de la lentille aplanétique ou de l'euriscope qui, même complètement découverts, donnent une image d'une netteté suffisante. Pour de *longues* expositions, je recommande un châssis qui permette de placer un verre à glace devant la plaque pour l'empêcher de se dessécher.

Le second bain d'argent.

On pourrait développer les plaques après l'exposition comme toutes les autres plaques humides, si les impuretés contenues dans la plupart des matières colorantes n'altéraient fortement le bain et si, par suite, les défauts du bain, dits défauts *organiques*, ne se manifestaient pas après le passage de quelques plaques au bain d'argent. Ces défauts sont tantôt des voiles, tantôt un précipité inégalement nuageux, tantôt des stries en forme de faucilles qui s'arrondissent du bord vers le milieu. Ces faucilles sont plus gênantes que les voiles; mais il est facile de les éviter ou de les diminuer en agitant suffisamment la

plaque dans le bain. Du reste, quand ce bain est trop fortement altéré par les matières organiques, il ne reste comme ressource, pour empêcher les effets de ces impuretés, que le second bain qu'on nomme *bain de développement*. On immerge la plaque, après l'exposition, *avant le développement*, dans le bain suivant : sel d'argent 50^{gr}, nitrate d'ammoniaque 100^{gr} ([1]), eau 500^{gr}, acide nitrique (densité 1,22) 4 à 8 gouttes.

On y remue vivement la plaque pendant 5 à 10 minutes. Les impuretés d'argent qui y adhèrent sont ainsi balayées, l'éosine est décomposée par la présence de l'acide nitrique concentré. On peut ensuite opérer le développement sans craindre les défauts mentionnés plus haut.

Naturellement, le bain d'argent se souille à la longue; on le prend alors comme bain de sensibilisation, après l'avoir neutralisé et l'avoir de nouveau acidulé au moyen de l'acide acétique cristallisable. *Pour ce bain également, il faut, avant d'opérer, vérifier, au moyen du papier de tournesol, l'acidité de la réaction.*

Développement.

Les plaques sont généralement développées avec le *bain de fer* pour le procédé humide; mais on peut employer

([1]) Le nitrate d'ammoniaque dissout notablement l'éosinate d'argent. C'est pourquoi il favorise beaucoup l'effet du second bain d'argent. Il produit un effet fâcheux dans le premier bain d'argent, en diminuant la sensibilité.

avec un égal succès le *bain alcalin;* ce second développateur a l'avantage, en présence des impuretés organiques, de produire moins de taches que le développateur acide. Pour le développement alcalin, on ne se sert que *d'un seul* bain d'argent. On lave la plaque exposée, d'abord avec de l'eau distillée, puis sous le robinet, pendant cinq minutes environ, puis de nouveau avec de l'eau distillée; on la développe alors dans une cuvette (c'est ce qui convient le mieux) au moyen de la solution suivante : 2^{cc} de solution de carbonate d'ammoniaque à $\frac{1}{6}$, un demi-centimètre cube de solution de bromure de potassium à $\frac{1}{4}$, 1^{cc} de solution (alcoolique) d'acide pyrogallique à $\frac{1}{10}$, 30^{cc} d'eau.

Quand l'exposition a été trop courte, on peut augmenter la quantité de carbonate d'ammoniaque. Il faut le prendre à l'état vitreux et le dissoudre au moment de s'en servir.

Précautions à prendre.

Dans le Chapitre précédent, j'ai décrit en détail la manière d'opérer avec le collodion coloré. J'ajouterai ici quelques détails, d'après des observations récentes :

1° Il faut ajouter de l'*alcool* au bain d'argent n° 1 (bain sensibilisateur); on évite ainsi ces espèces de faucilles qui se produisent, parce que le collodion coloré repousse le bain d'argent plus fortement que ne fait le collodion ordinaire;

2° Quand on expose *sous verre jaune*, il suffit généralement, si l'on se sert de collodion coloré, d'exposer deux

ou trois fois aussi longtemps que quand on se sert de collodion ioduré, ordinaire;

3° Pour de très longues expositions, il est utile, non seulement de placer un verre à glace devant la plaque, dans le châssis, mais d'employer un second bain d'argent, de même composition que celui de la page 88, additionné de 20^{gr} de nitrate. Après avoir soumis la plaque à l'action du nitrate d'argent, dans le premier bain, on la remue dans le second jusqu'à ce que, après l'écoulement du liquide, la plaque reste parfaitement lisse;

4° Comme l'éosine est alcaline et neutralise les bains d'argent, comme en outre elle introduit facilement dans le bain des substances organiques nuisibles, il faut, avant tout autre travail, essayer les deux bains.

A cet effet, on y mélange une goutte de solution de permanganate de potasse, à 1 pour 100; si la couleur rose de cette solution disparaît immédiatement, on ajoute une seconde goutte; on en ajoute une troisième, s'il le faut; on cesse quand la couleur rosée persiste une minute.

On essaie ensuite avec le tournesol, et on acidule, s'il le faut, soit avec l'acide acétique cristallisable (bain 1), soit avec l'acide nitrique (bain 2). Relativement au second bain, il faut encore faire observer qu'il reçoit la même quantité d'iodure de potassium que le premier.

Quelquefois il arrive que l'on voit se produire des voiles épais et des grains particuliers, à queue de comète, d'un effet affreux. Avec 3 gouttes de permanganate de potasse et quelques gouttes d'acide, on remédie, en quelques minutes, à ce défaut, dans les bains récemment

préparés. Quant aux vieux bains, il est nécessaire de les restaurer à fond.

Restauration des bains d'argent.

Les matières colorantes introduisent dans les bains d'argent des impuretés plus difficiles à éliminer que celles qu'on rencontre ordinairement dans la photographie. Pour les rendre inoffensives, il ne suffit plus du traitement final, à froid, par le permanganate de potasse. Il faut chauffer les bains jusqu'à l'ébullition dans une capsule de porcelaine, puis y faire tomber goutte à goutte une solution de permanganate de potasse à $\frac{1}{50}$. D'abord, une goutte; cette goutte, d'ordinaire, colore immédiatement le bain en brun. Puis on ajoute une seconde goutte, et ainsi de suite. Enfin il arrive un moment où la goutte qu'on vient de verser colore le bain en rose. Si cette coloration persiste une demi-minute, on cesse d'ajouter du permanganate, on filtre et on acidule à nouveau, soit avec de l'acide acétique cristallisable (bain 1), soit avec de l'acide nitrique (bain 2); on se sert de papier tournesol pour apprécier si l'on a ajouté assez d'acide. La restauration des bains par le permanganate de potasse est la meilleure de toutes, et si trop souvent elle échoue, entre les mains des praticiens inexpérimentés, c'est qu'ils ajoutent beaucoup trop de ce produit.

Effet du grain du papier des épreuves.

Un phénomène bien remarquable, c'est que le grain du papier, si gênant en général, ne produit plus que peu

d'effet quand on se sert de collodion coloré. J'ai pris, plus d'une fois, le négatif d'un même objet, successivement sur du collodion ioduré ordinaire et sur du collodion coloré. Avec le premier, les plaques ont présenté un grain accusé d'un fâcheux effet; souvent, avec le second, *dans des conditions d'éclairage absolument identiques,* on n'apercevait pas trace de grain. Mes élèves et moi, nous avons si souvent constaté ce phénomène qu'il ne peut plus y avoir de doute à cet égard. C'est un grand avantage du nouveau procédé. On peut l'expliquer en disant que les ombres du grain du papier ne sont éclairées que par la lumière réfléchie, jaunâtre, de l'atelier. Cette lumière agit comme du noir sur les plaques ordinaires; elle s'y marque d'une façon très intense. Sur le collodion coloré, elle agit comme du blanc; c'est pourquoi les ombres, au lieu d'être foncées, sont claires et, par conséquent, disparaissent.

Procédé sans emploi de verre jaune.

Par l'étude approfondie de l'éosinate d'argent dont nous avons déjà parlé, l'auteur est arrivé à découvrir un procédé au collodion humide, éosiné, sans verre jaune. Nous donnons tout d'abord ce qui est nécessaire pour comprendre le procédé à l'éosinate d'argent lui-même. L'éosinate d'argent a été découverte et étudiée chimiquement dès 1876 par Baeyer, l'auteur de la découverte de la fluorescéine. Baeyer dit [1] :

« Si l'on mélange une solution du sel de potassium de

[1] *Liebig's Annalen,* t. CLXXXIII, p. 45, année 1876.

l'éosine dans cinquante fois son poids d'eau avec une solution de nitrate d'argent, le sel d'argent de l'éosine forme un précipité rouge foncé, amorphe, qui se dissout peu à peu, avec une couleur rouge mat, quand on lave à l'eau, après expulsion de la solution saline. Après dessiccation dans le vide, le précipité forme une masse à reflets d'un vert vif, laquelle donne par pulvérisation une poudre rouge brun et est soluble, non seulement dans l'eau, mais aussi dans l'alcool. Quand on chauffe cette poudre à 150°, avec de l'alcool, dans un tube scellé, elle se dissout en grande quantité et donne des cristaux d'une petitesse microscopique, presque noirs, qui, en couches minces, sont rouges par transparence. Il se produit alors une décomposition partielle. »

Baeyer décrit aussi le sel de plomb de l'éosine : précépité rouge amorphe, qui également est un peu soluble dans l'eau et dans l'alcool.

On voit par là que l'on connaît l'éosinate d'argent depuis assez longtemps, bien que l'on n'ait signalé que plus tard son importance pour la photographie. Le docteur Amory a le premier constaté la sensibilité de cette couleur pour le jaune vert. J'ai démontré en 1884 les ressources qu'elle peut fournir au procédé orthochromatique au collodion humide ([1]).

Je mélangeai du collodion brut avec 5 pour 100 de solution d'éosine à $\frac{1}{400}$, je plongeai cinq minutes dans un bain d'argent, j'exposai au spectre, à des intervalles de 5, 10,

([1]) *Photographische Mittheilungen*, t. XXI, p. 50.

15, 20, 40, 80, 160 secondes, et je traitai par le développateur ordinaire au fer. Je constatai alors une action manifeste du bleu et du bleu vert, à la place même de la bande principale d'absorption de l'éosine. Mais cette action ne commença qu'au bout de 20 secondes. Pour le bromure d'argent à l'éosine, au contraire, elle se produit dès la première seconde. D'après ce résultat, on peut admettre que l'éosinate d'argent est vingt fois moins sensible pour les rayons vert jaune que le bromure d'argent à l'éosine, sous l'influence du nitrate d'argent.

L'éosinate d'argent *n'est pas décomposé* par l'acide acétique étendu, mais elle l'est par l'acide nitrique étendu [1]. Il est facile de constater que, dans l'expérience en question, il se produit de l'éosinate d'argent, en traitant par le nitrate d'argent, dans un bain additionné d'acide acétique seul, du collodion brut, fortement coloré par l'éosine. La couleur rouge violet de l'éosinate d'argent se révèle déjà à l'aspect extérieur de la plaque et à la bande d'absorption visible dans le spectroscope. Ce corps étant lui-même sensible pour la lumière, exerce une action favorable sur la sensibilité du bromure d'argent.

C'est un fait souvent observé en photographie, que deux corps sensibles pour la lumière, étant mélangés ensemble, s'influencent réciproquement d'une manière favorable. L'iodure d'argent, dans le procédé humide, par exemple, est par lui seul peu sensible pour les ombres; le

[1] La bande d'absorption de l'éosinate d'argent, en présence de l'acide acétique, est un peu plus reculée vers le jaune du spectre que la bande d'absorption de l'éosine.

bromure d'argent, par lui seul, ne se montre sensible pour les ombres, dans les expériences d'atelier, que par l'effet d'une très longue exposition. Mais le bromure et l'iodure d'argent mélangés présentent une sensibilité pour les ombres qui est certainement décuple de celle du bromure d'argent pur. Il en est de même vis-à-vis du spectre. L'iodure d'argent, dans les courtes expositions, n'est sensible que jusqu'un peu au delà de G, c'est-à-dire pour le bleu foncé; le bromure d'argent n'est sensible que jusqu'à F (bleu clair); mais le mélange de ces deux corps est sensible jusque dans le vert bleu (raie *b*E).

Ce qui détermine l'action excellente de l'éosine dans le procédé humide, c'est donc précisément la formation d'une combinaison d'argent, sensible pour la lumière, combinaison qui, à elle seule, suffit à fournir des images développables et qui en même temps agit comme sensibilisateur optique et chimique.

Ce qui précède n'est pas tout ce que l'on sait sur l'éosinate d'argent. Schumann a fait avec ce corps des expériences encore plus approfondies.

Une circonstance particulière, c'est que, dans le bain de fixage, les plaques à l'éosinate d'argent ne perdent que très peu leur belle couleur rouge, et que en conséquence l'éosinate d'argent ne paraît être que très difficilement décomposable par l'hyposulfite de soude. Il en est de même, du reste, pour le renforçateur acide. L'acide pyrogallique seul ne réduit pas l'éosinate d'argent.

On m'affirme que le docteur Albert et que Braun, de Dornach, emploient un procédé orthochromatique dans

lequel ils n'ont pas besoin de verre jaune. Je n'en sais pas davantage sur ce sujet. En tout cas, on peut modifier le procédé de l'auteur, décrit plus haut, de telle sorte que la sensibilité pour le jaune augmente notablement et que la sensibilité pour le bleu soit encore diminuée.

Voici ce que l'on constate :

1° L'éosinate d'argent seul est sensible pour le vert jaune et pour le vert du spectre. L'action ne dépasse guère le bleu clair, même quand l'exposition est très longue. Si l'on compare l'éosinate d'argent avec le bromure d'argent pur, dans le jaune du spectre, l'éosinate d'argent est environ trois fois plus sensible pour le jaune que le bromure d'argent sensible pour l'indigo.

2° L'*éosinate d'argent* avec *bromure d'argent* donne une notable sensibilité pour le vert jaune, une sensibilité au moins soixante fois aussi considérable que celle d'une plaque au bromure d'argent non colorée, pour la même nuance.

La sensibilité d'une couche de bromure d'argent à l'éosine, pour le verre jaune, est environ dix fois plus forte que sa sensibilité pour le bleu.

3° L'éosinate d'argent, avec une très petite quantité d'iodure d'argent, provoque une sensibilité pour le vert jaune environ quatre fois aussi forte que la sensibilité pour le bleu (*voir* p. 66).

Une addition de bromure et d'iodure d'argent, surtout d'iodure, à l'éosinate d'argent augmente donc sa sensibilité pour le bleu.

Formules de collodion pour plaques à l'éosine humide, sans verre jaune.

a. Dissoudre 1^{gr} d'éosine teinte jaune dans 360^{cc} d'alcool.

b. Dissoudre en outre 1^{gr} d'éosine dans 360^{cc} de collodion à la celloïdine (Schering) avec 2 pour 100 de fulmi-coton. Laisser déposer les deux solutions. Dissoudre ensuite 2^{gr} de bromure de cadmium dans 30^{cc} d'alcool additionné d'éosine, filtrer, mélanger avec un volume triple de collodion brut à l'éosine et conserver le mélange dans l'obscurité.

Bain d'argent n° 1.

Sel d'argent cristallisé................	50^{gr}
Eau..................................	350
Essence de térébenthine.............	$0^{cc},5$
Alcool................................	15

On immerge dans ce bain les pellicules de collodion, et on les y laisse de six à sept minutes ; on les fait ensuite égoutter, puis on les plonge dans le bain suivant :

Bain d'argent n° 2.

Sel d'argent.....................	50^{gr}
Acide nitrique....................	2 à 3
Eau.............................	600 à 700

Ce bain débarrasse la plaque de la couche superficielle d'argent nitraté qui contient de l'éosine et est sujette à se décomposer ; il la rend ainsi, en raison de la diminution

d'épaisseur qu'elle subit dans le bain, plus propre à des expositions prolongées. — Le développement au fer, le renforcement et le fixage se font comme à l'ordinaire.

La durée de l'exposition est environ un tiers de celle que nécessiterait l'emploi du disque jaune.

Mais ce que l'on se propose, dans le procédé orthochromatique, ce n'est pas d'augmenter la sensibilité pour le bleu; c'est, au contraire, de la *diminuer*.

Le meilleur parti à prendre serait donc, semble-t-il, de photographier avec l'éosinate d'argent seulement. Mais ce corps n'est pas assez sensible pour cela. Une addition de bromure d'argent augmente de plus du vingtième la sensibilité pour la lumière blanche; l'iodure d'argent en petites quantités augmente encore davantage la sensibilité et contribue essentiellement à la pureté de la plaque. Ces faits m'ont décidé à mettre un peu d'iodure dans mon collodion pour plaques orthochromatiques, dont j'ai donné la formule à la page 83.

L'explication précédente conduit à demander si, pour diminuer la sensibilité par rapport au bleu, on ne ferait pas mieux de diminuer la quantité du corps sensible pour le bleu (c'est-à-dire du bromure d'argent) et d'augmenter au contraire la quantité du corps sensible pour le vert jaune (c'est-à-dire de l'éosinate d'argent).

J'ai cherché la réponse à cette question dans des essais empiriques. Supprimant donc complètement de ma formule l'iodure d'argent exclusivement sensible pour le bleu, j'expérimentai d'abord avec un bain exempt d'iodure d'argent et un collodion à l'éosine, ne contenant

que moitié de la quantité de brome précédemment employée. Je photographiai d'abord la planche chromatique. Mais, par l'effet de la diminution de la quantité de brome dans le collodion, les pellicules obtenues étaient d'une minceur inouïe et les épreuves étaient d'un flou inimaginable. Pour obtenir des couches épaisses, je revins au bromurage primitif et j'augmentai la teneur en éosine jusqu'au dixième de celle indiquée dans la formule de l'année précédente. Je reconnus alors qu'en effet il y avait évidemment diminution de la sensibilité pour le bleu et augmentation de la sensibilité pour le jaune, de telle sorte que la sensibilité chromatique se manifestait désormais même sans verre jaune. A la vérité, la supériorité du jaune dans ce cas n'était pas très considérable.

Ainsi l'outremer agissait plus fortement que le jaune de chrome, tandis que c'est l'inverse qui aurait dû avoir lieu, car le jaune de chrome est plus clair que l'outremer.

Le minium venait beaucoup moins bien avec la plaque à l'éosine qu'avec la plaque à l'azaline, la première étant beaucoup moins sensible pour le rouge que la seconde.

Je continuai les essais en cherchant à augmenter davantage encore la teneur en éosine; je la poussai jusqu'au *vingtième* de ce qu'elle était primitivement. *Quant à la composition du collodion et des autres solutions, elle resta la même que dans les formules indiquées page* 83.

J'obtins de cette manière une plaque qui, en effet, exposée *sans verre jaune,* rendait le jaune de chrome un peu plus fortement que le bleu d'outremer. L'effet ainsi obtenu ne correspondait pas, en vérité, à celui d'une

plaque à l'azaline (derrière verre jaune); ici le jaune de chrome était bien supérieur à l'outremer; de même le minium était bien supérieur au cobalt, tandis que le minium dans la plaque au collodion éosiné ne produisait presque aucun effet. Mais l'agrément de travailler sans verre jaune n'est pas à dédaigner, car l'emploi de ce verre prolonge l'exposition. En faisant des comparaisons exactes, je trouvai que, avec du collodion éosiné, sans verre jaune, l'exposition n'est pas plus longue que celle d'une plaque azalinée avec verre à l'aurantia. Toutefois, il faut convenir que, dans ces essais comparatifs, les photographies obtenues avec l'azaline produisaient beaucoup plus d'effet. Mais, pour des photographies de peintures à l'huile avec bleu foncé, la plaque au collodion éosiné, sans verre jaune, pourrait suffire si l'on n'attache aucune importance au rouge.

L'image que le collodion riche en éosine fournit au développement est beaucoup plus faible que celle obtenue au moyen de pellicules plus pauvres en éosine, mais il est facile de la renforcer au moyen d'acide pyrogallique et de solution d'argent, par le procédé usité pour des plaques humides. On obtient aussi des images plus denses en augmentant la quantité de bromure de cadmium dans le collodion. Mais il faut alors prendre aussi un bain d'argent plus fort (au moins $\frac{1}{8}$), sinon le collodion ne peut s'argenter à travers et produit des dépôts en forme de fleurs.

CHAPITRE VII.

Procédés au collodion coloré sec.

La longueur de l'exposition, dans le procédé humide, amène facilement le dessèchement des plaques. On s'est donc demandé s'il ne serait pas plus avantageux de se servir de plaques au collodion sec. A la vérité, leur sensibilité est quatre fois moindre que celle des plaques humides et, par suite, la durée de l'exposition doit être quatre fois aussi longue ; mais ce n'est pas un inconvénient s'il s'agit d'objets immobiles, tels que les peintures à l'huile, qui se prêtent à une longue exposition.

Il ne faut pas cependant dédaigner l'avantage de travailler rapidement, surtout en hiver; car, dans cette saison, si le temps est mauvais, la reproduction d'un tableau peut demander toute une journée de travail. En réalité, quand on se sert de plaques au collodion sec, il faut souvent exposer pendant des demi-journées entières. Il en a été ainsi lorsque j'ai photographié la bande bleue sur fond jaune, mentionnée page 9.

Du reste, il n'est pas défendu d'espérer que la sensibilité

des plaques au collodion sec puisse être encore accrue. Ainsi Farmer, par une longue ébullition, a élevé la sensibilité jusqu'au double.

Quand on aura réussi à augmenter suffisamment la sensibilité des plaques au collodion sec, cette substance présentera, pour le procédé isochromatique, des avantages que n'a aucun autre produit, *car l'action de la plupart des sensibilisateurs optiques ne se manifeste sur aucune pellicule mieux que sur le collodion au bromure d'argent sec,* et même, parmi les sensibilisateurs de ce genre, il n'y en a qu'un petit nombre qui conviennent pour le collodion humide (ce sont surtout ceux qui, comme l'éosine, donnent des combinaisons d'argent). Presque tous, au contraire, réussissent avec les plaques sèches, au collodion au bromure d'argent, et l'action optique sensibilisatrice sur le collodion au bromure d'argent dépasse de beaucoup l'action sur le gélatinobromure d'argent.

Déjà, dans mon Mémoire sur le bromure d'argent sensible pour le bleu et celui sensible pour l'indigo, j'ai insisté sur ce que le second est beaucoup plus sensible que le premier pour les sensibilisateurs chimiques et optiques (*Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, t. XVI, p. 1170; *Photographische Mittheilungen*, t. XX, p. 99). Je conserve cette opinion, malgré la critique qu'en fait mon honorable collègue le D[r] E.-M. Eder.

Pour mesure de l'intensité de l'action sensibilisante, je prends le rapport de la sensibilité pour le bleu (à la place du maximum de l'action du bromure d'argent) à la sensibilité pour les rayons absorbés par la matière colorante.

La fuchsine, par exemple, détermine sur le collodion au bromure d'argent une sensibilité pour le vert jaune qui dépasse presque du double la sensibilité pour le bleu, c'est-à-dire qu'il faut *exposer* deux fois aussi longtemps à l'action du spectre pour obtenir dans le bleu la même intensité que pour le jaune.

Sur gélatine, avec la fuchsine, la sensibilité pour le jaune est tout au plus $\frac{1}{60}$ de la sensibilité pour le bleu. Pour l'éosine, il en est de même.

De ces exemples il ressort qu'en effet l'action sensibilisante optique sur le collodion au bromure d'argent est bien plus forte que sur le gélatino au bromure d'argent. Néanmoins, les plaques gélatinées valent mieux provisoirement que les plaques au collodion au bromure d'argent pour la pratique du procédé isochromatique ; cela tient à ce qu'elles sont *relativement* très sensibles pour la lumière blanche.

On peut admettre qu'une plaque gélatinée est au moins vingt fois plus sensible qu'une plaque collodionnée, sèche. Cela est vrai même pour les rayons les moins réfrangibles du spectre.

Par conséquent, si, en ce qui concerne le collodion au bromure d'argent, la sensibilité pour le jaune est élevée au quadruple, elle n'arrive pas cependant à égaler la sensibilité de la plaque de gélatine pour le jaune.

M. le D[r] Albert opère avec un procédé isochromatique, qui est apparemment un procédé au collodion sec, dans lequel l'éosine et la cyanine servent de *sensibilisateurs optiques*.

En outre du Dr Albert, Ives a essayé de prendre des photographies isochromes au moyen de plaques au collodion sec : il se servait de chlorophylle.

Il écrit à ce sujet dans le *Yearbook* pour 1885 :

« Mon procédé à la chlorophylle n'est pas nouveau. J'ai déjà publié quelque chose à ce sujet, en 1879, dans le *Philadelphia Photographer*. »

En 1875, Becquerel s'était servi de la chlorophylle pour contrôler l'exactitude du principe de la sensibilisation optique [*voir* plus haut, p. 16 (1)]. Becquerel démontra qu'en effet la chlorophylle rend sensibles pour le jaune et pour le rouge les plaques photographiques. Ducos du Hauron fut le premier qui ait fait des essais pratiques sur la chlorophylle, mais il les a ensuite abandonnés.

Ives écrit : « J'avais alors expérimenté à plusieurs reprises avec des plaques colorées et je m'étais servi principalement de la chlorophylle comme d'agent colorant. Voici la manière de la préparer.

» On coupe très fin des feuilles de myrte, on les met dans une fiole et on les arrose avec de l'alcool. On chauffe le tout, pendant vingt minutes environ, au-dessus d'une lampe à alcool, en agitant constamment. Il ne faut pas chauffer trop fort, sinon une partie de la chlorophylle se détruit. L'extrait ainsi obtenu a une couleur verte très foncée; il se conserve plusieurs semaines, à l'abri de la lumière, dans des flacons bien bouchés. On peut aussi extraire la chlorophylle de feuilles sèches. Il faut d'abord

(1) Ducos du Hauron (A. et L.). — *Traité pratique de la Photographie des couleurs* (Héliochromie). In-8; 1878 (Paris, Gauthier-Villars)

les ramollir dans de l'eau distillée. Mais ce procédé n'est pas aussi bon que celui des feuilles fraîches. J'ai entendu dire que quand on ajoute à l'extrait un peu de zinc pulvérisé, cet extrait se conserve indéfiniment; je n'ai pas essayé ce moyen.

» Je travaillais avec des plaques à émulsion de collodion au bromure d'argent, et je crois que toute bonne émulsion de ce genre convient pour le procédé. Celle dont je me servais avait un léger excès de nitrate d'argent; cet excès était transformé plus tard en chlorure. Je ne colore pas l'émulsion, mais les plaques sur lesquelles je l'ai déjà versée. »

Nous travaillions déjà de cette manière en 1874 (*voir* plus haut, p. 55). Pour l'émulsion, nous recommandons la recette de la page 56.

« Je répandais l'émulsion sur les plaques, puis, dès qu'elle était solidifiée, je la lavais à fond avec de l'eau pure et je l'exposais humide encore. Généralement, j'interposais un milieu coloré, à travers lequel la lumière était forcée de passer. Comme l'exposition dure généralement assez longtemps, il est utile, en pareil cas, d'arroser les plaques avec de la glycérine. On portera, s'il est possible, l'original à photographier à la lumière directe du soleil.

» On fera bien d'employer, comme milieu coloré, un vase de verre en forme de cuvette à parois parallèles, bien polies sur les bords, et contenant une solution de bichromate de potasse. Si l'intervalle entre les parois du vase de verre est d'environ $0^{m},01$, on prendra une solution de

bichromate à $\frac{1}{1000}$. Si la solution est plus concentrée, le bleu vert trop foncé, le jaune et le rouge viennent trop clairs; si elle l'est moins, c'est l'inverse qui a lieu : le bleu est trop clair, le jaune et le rouge sont trop foncés.

» Le développateur a aussi une certaine importance. Certains développateurs exaltent l'isochromatisme plus que d'autres ou dans d'autres proportions. C'est ce qui a lieu, autant du moins que j'en puis juger d'après mon expérience personnelle, pour les plaques à l'éosine bien plus que pour les plaques à la chlorophylle.

» On dit que, pour les paysages, les résultats des plaques isochromatiques ne diffèrent guère de ceux des plaques ordinaires. Cette assertion n'est exacte que quand on opère sans interposition de corps colorés transparents; avec interposition de ces corps, j'ai obtenu des résultats surprenants, précisément en prenant des paysages. Cette différence extraordinaire et telle que tout le monde en était surpris s'est manifestée surtout lorsque je photographiais un même paysage, une fois par exemple avec de l'émulsion ordinaire et sans interposition de corps coloré, une autre fois avec de la chlorophylle et un corps jaune ou rouge, etc. La plaque à la chlorophylle et la plaque à l'éosine, avec corps jaune interposé, donnaient des résultats à peu près égaux, mais avec la chlorophylle le rouge se développait davantage. Quand je prenais une plaque à l'éosine et que j'interposais un corps transparent coloré, je n'obtenais aucune image sur la plaque.

» J'ai essayé également de colorer avec la chlorophylle ou avec l'éosine l'émulsion elle-même, au lieu des plaques

préparées; mais, de cette façon, je n'ai pas obtenu d'aussi bons résultats. »

Dans un article postérieur, Ives étend à l'éosine son procédé. Mais l'ensemble de l'article montre qu'il n'a pas essayé l'éosine avec bain d'argent.

Comme son mode d'opération ne consiste qu'à colorer une émulsion déjà connue au moyen d'une couleur absorbante quelconque, ce procédé ne doit être considéré que comme une modification de celui que l'auteur pratiquait déjà en 1875. La seule différence est que Ives se servait de chlorophylle comme sensibilisateur.

Comme l'émulsion au bromure d'argent est quatre fois moins sensible que les plaques au collodion humide, il va de soi que l'exposition de ces plaques se prolonge pendant un temps très considérable.

Ives a récemment affirmé qu'il avait produit de cette façon, en 1879, la première photographie isochromatique. Cela n'est pas exact, car l'auteur en faisait déjà dès 1873. En outre, Ives revendique la priorité pour l'emploi de la solution de chromate de potasse, ayant pour objet d'arrêter les rayons bleus. Mais cette solution avait déjà été employée pour cet usage, treize ans auparavant, par l'astronome H.-C. Vogel, qui s'en servait pour remplacer les verres jaunes devant la lampe de la chambre obscure, dans ses travaux photographiques. (Voir *Beobachtungen auf der Sternwarte zu Bothkamp*, 1872, Leipzig, Engelmann, p. 81).

Les recettes que cet auteur recommande pour les émulsions de collodion destinées à la préparation de plaques

sèches iso-orthochromatiques au collodion sont celles que j'ai données plus haut, Chapitre III.

On peut ajouter la matière colorante à l'émulsion, ou verser la solution alcoolique sur la plaque sèche préparée au moyen de cette émulsion; le résultat est le même, pourvu que l'on se serve des formules susdites.

CHAPITRE VIII.

Sur les émulsions à la gélatine orthochromatiques. Les diverses modifications du bromure d'argent.

Dans les Chapitres précédents, j'ai, à plusieurs reprises, comparé les émulsions de gélatine avec les émulsions de collodion. J'ai insisté sur la différence essentielle qu'il y a entre les émulsions de gélatine et les émulsions de collodion (*voir* page 90). La grande sensibilité et la conservabilité des plaques à la gélatine sont les causes de leur adoption générale.

Mais j'ai déjà signalé que le maximum de sensibilité du collodion au bromure d'argent est déterminé par l'indigo, celui du gélatinobromure d'argent, par le bleu clair; aussi ai-je dit que le bromure d'argent de la gélatine était sensible pour le bleu, tandis que celui du collodion était sensible pour l'indigo (*voir* Chap. III). Ces deux espèces ou modifications de bromure d'argent présentent encore les différences suivantes [1] :

1° *L'inégale répartibilité dans la solution de gélatine ou dans le collodion.* — Si l'on prépare une solu-

[1] *Photographische Mittheilungen*, t. XX, p. 100.

tion de 3^{gr} de bromure d'ammonium dans 100^{cc} d'alcool à 96° et que l'on mélange cette solution avec 5^{gr} de nitrate d'argent dissous par l'ébullition dans 10^{cc} d'alcool à 86°, on obtient un précipité caséeux qui ne diffère en rien de celui obtenu, toutes circonstances égales d'ailleurs, avec des solutions aqueuses.

Si on lave les deux précipités, l'un avec de l'alcool, l'autre avec de l'eau, et qu'on les dessèche ensuite, on finit par obtenir des masses grossièrement granuleuses qui, pour être essayées photographiquement, ont besoin d'être répandues par l'agitation dans des solutions de collodion ou de gélatine. On remarque alors une différence très sensible. *Le bromure d'argent précipité dans l'alcool et lavé avec de l'alcool ne se distribue pas dans la solution de gélatine* ([1]), *mais celui qui a été précipité par l'eau s'y répand au contraire très facilement.* En présence du collodion, c'est le contraire qui a lieu : la diffusion de bromure d'argent précipité dans l'alcool s'opère parfaitement, celui précipité dans l'eau se répartit très mal. Quoi qu'il en soit, la diffusion de ce dernier a pu être faite dans le collodion suffisamment pour permettre les expériences comparatives avec des spectres, tandis que, au contraire, toutes les expériences pour opérer, dans une solution de gélatine la diffusion du bromure d'argent précipité dans l'alcool ont échoué.

Une autre différence de ces deux modifications est :

2° *L'inégale réductibilité. Le bromure d'argent sen-*

([1]) En présence de bromure de potassium, la diffusion est possible.

sible pour les rayons bleus est bien plus difficilement réductible à l'état métallique que le bromure d'argent sensible pour les rayons indigo. — Quand on verse un développateur « chimique » sur des plaques collodionnées et sur des plaques gélatinées, contenant les unes et les autres du bromure d'argent, la plaque collodionnée noircit très rapidement par réduction du bromure d'argent, mais la plaque de gélatine ne noircit que très lentement. En raison de cette différence, on peut employer, pour les plaques de gélatine, des développateurs chimiques beaucoup plus concentrés que pour les plaques au collodion (*voir* au 3°). L'explication selon laquelle la couche de collodion est plus facilement imbibée que la gélatine par les agents liquides ne peut être admise, car les deux espèces de bromure d'argent, dans le même milieu (avec de la gélatine collodionnée), présentent les mêmes différences.

Un autre caractère distinctif, c'est :

3° *La différence dans la manière dont ces deux modifications se comportent en présence des sensibilisateurs chimiques et des sensibilisateurs optiques*, c'est-à-dire des corps que favorise éminemment l'action de la lumière, grâce à leur faculté de se combiner avec un des éléments qui deviennent libres quand on expose à la lumière un corps sensible à son action. Ainsi que je l'ai déjà dit plus haut, cette action des sensibilisateurs, ou accélérateurs, est très remarquable pour le collodion au bromure d'argent, beaucoup moins pour les plaques de gélatinobromure d'argent. Cet effet peut provenir d'actions

secondaires sur la couche de gélatine. Cependant j'ai également, dans mes expériences avec du collodio-gélatino-chlorure, dans lesquelles ces actions secondaires ne se produisent pas, constaté que les sensibilisateurs chimiques et surtout les sensibilisateurs optiques agissent moins. L'action favorable des sensibilisateurs sur le bromure d'argent sensible pour le bleu n'a été constatée jusqu'à présent qu'à l'égard du nitrate d'argent et de l'acide pyrogallique; parmi les sensibilisateurs optiques, c'est pour la fuchsine que l'auteur l'a constatée en premier lieu.

Un autre caractère distinctif, c'est :

4° *La manière différente dont ces deux modifications se comportent en présence des développateurs photographiques. — Après avoir été impressionné, le bromure d'argent sensible pour le bleu est bien plus sensible (au moins quinze fois) en présence du développateur chimique (alcalin) qu'en présence du développateur physique (acide);* le bromure d'argent sensible pour l'indigo est au moins trois fois plus sensible en présence du premier qu'en présence du second.

Cette différence est la plus saillante au point de vue photographique, car ici l'étonnante sensibilité des nouvelles plaques à la gélatine, comparées à toutes les autres préparations, ne se révèle que quand, après l'exposition dans la chambre noire, on les traite par le développateur *chimique.*

A l'égard du développateur physique, le bromure d'argent sensible pour le bleu ne se montre pas plus sensible que le bromure d'argent sensible pour l'indigo.

5° *Enfin les deux préparations se comportent inégalement sous l'influence de la chaleur. Le bromure d'argent sensible pour le bleu, préparé au moyen d'un excès de bromure, augmente considérablement de sensibilité quand on le chauffe longtemps sous l'eau. Le bromure d'argent sensible pour l'indigo ne change pas de sensibilité par le chauffage, ou, selon Farmer* ([1]), *n'en change que peu.*

On sait depuis longtemps que le bromure d'argent sensible pour le bleu augmente de sensibilité par digestion et par ébullition (*voir* plus haut); mais c'est moi qui ai observé le premier la manière dont il se comporte dans le spectre, ainsi que les propriétés mentionnées de 1° à 4° inclusivement. La préparation des plaques à la gélatine excessivement sensibles, qui sont très usitées maintenant, repose sur l'augmentation de sensibilité que le bromure d'argent sensible pour le bleu éprouve sous l'influence de la chaleur. Quand la sensibilité augmente, la manière dont ce bromure d'argent se comporte dans l'émulsion ne change que quantitativement; le bromure prend une couleur verdâtre et est plus sensible non seulement à l'égard des rayons bleu clair, mais aussi à l'égard de tous les autres rayons du spectre. (Voir *Photographische Mittheilungen*, t. XIX, p. 109.)

Les autres propriétés du bromure d'argent sensible pour le bleu (difficile réductibilité, difficile répartibilité dans le collodion, indifférence par rapport au dévelop-

([1]) *British Journal of Photography*, 1883, p. 342.

pateur physique) ne se modifient pas par le chauffage.

Quoique les matières colorantes n'accroissent pas la sensibilité des plaques de gélatine pour les rayons faiblement réfrangibles, autant qu'elles augmentent celle des plaques de collodion, la sensibilité pour les couleurs à laquelle on peut atteindre en adoucissant, au moyen de verre jaune, les teintes bleues des modèles est plus que suffisante pour la pratique. De plus, la sensibilité des plaques gélatinées pour les rayons faiblement réfrangibles est déjà, par elle-même, bien plus forte que celle des plaques collodionnées pour les mêmes rayons, de sorte que les premières, quand elles sont colorées, n'exigent que quatre fois moins de durée d'exposition que les secondes.

Préparation des émulsions de gélatine.

Il faut supposer ici qu'elle soit connue. De nombreux articles de journaux photographiques donnent des renseignements à cet égard; d'autre part, il y a nombre de fabriques dans lesquelles on s'occupe de préparer des émulsions et des plaques passées à l'émulsion et où on peut se procurer des échantillons pour expériences. Depuis peu, le commerce a mis en vente un nombre de plus en plus grand d'émulsions bromoiodurées; ces émulsions donnent aux plaques ordinaires plus de sensibilité, mais moins d'intensité. Pour les plaques isochromatiques, l'émulsion à l'iodure d'argent n'agit que partiellement mieux que l'émulsion bromurée pure. Les émulsions à

l'iodure d'argent sont, en effet, plus sensibles telles quelles pour la lumière bleu clair et pour la lumière vert bleu.

Quand on colore ces émulsions, par exemple avec de l'éosine, on observe que l'outremer et le vert de Schwenfurt viennent beaucoup trop clairs, si on les compare à leur reproduction par l'émulsion pure au bromure d'argent, colorée par l'éosine; les rapports de nuances ne sont donc pas rendus aussi fidèlement par les premières émulsions que par l'émulsion au bromure d'argent pur. Il est vrai qu'on peut compenser ce désavantage par l'interposition de verres jaunes plus épais, mais cet artifice augmente la durée de l'exposition. En tout cas, la teneur en iode devrait être maintenue au-dessous de $\frac{1}{50}$ de la teneur en brome [1].

[1] Selon Schumann, la gélatine pure, à l'iodure d'argent, n'est pas sensibilisée par l'éosine, c'est-à-dire qu'elle n'a aucune sensibilité pour les rayons absorbés par l'éosine (*Wochenblatt*, t. X, p. 313). Mais la gélatine à l'iodure d'argent, ajoutée à la gélatine au bromure d'argent, augmenterait la sensibilité, donnerait de la force et de la clarté. Schumann prend une partie d'iodure pour deux de bromure.

Schumann dit, en outre, que l'addition d'éosine à l'émulsion iodurée diminue moins la sensibilité que l'addition d'éosine à la gélatine bromurée pure. Je donne sa formule plus loin. En ajoutant de la gélatine iodurée, pure, à de la gélatine bromurée, on obtient une autre sensibilité pour les couleurs que celle des émulsions de gélatine préparées avec des mélanges de bromure et d'iodure: sa sensibilité pour le violet, au delà de G, rétrograde. Il apparaît deux maxima dans le spectre, un entre G et H, un autre entre G et F; quand on fait bouillir plus longtemps l'émulsion, les deux maxima se confondent. Avec la gélatine bromurée, sèche en iodure, l'action de l'éosine n'est plus sensible.

[2] *Photographische Mittheilungen*, t. XXI, p. 47, Schumann dit « Je ne suis jamais parvenu à rendre une plaque également sensible à l'égard du spectre, dans le vert jaune et dans le bleu. En tout cas, le maximum d'intensité diminue un peu. » (*Wochenblatt*, t. X, p. 299).

Dans quelles mesures l'éosine produit-elle la sensibilité pour le jaune? On trouve des indications très différentes à ce sujet. Dès mes premiers essais dans cette voie, j'observai que l'action de l'éosine dépend extraordinairement de la nature de l'émulsion. Avec deux émulsions, l'une de Berlin, l'autre de San Francisco, l'éosine ne m'a presque pas donné de résultats. Ce n'est qu'à la suite de très longues expositions qu'une bande d'action apparut dans le spectre solaire, au milieu, entre D et E. Une addition d'ammoniaque fut inutile dans ce cas.

Par contre, une émulsion bromurée, pure, que j'avais préparée moi-même et à laquelle j'avais ajouté, d'une part, 2 pour 100 de solution d'éosine à $\frac{1}{400}$ et 1 pour 100 d'ammoniaque, présenta une belle sensibilité pour le jaune. Cette sensibilité cependant, quand la plaque était exposée humide, n'était que $\frac{1}{3}$ de la sensibilité pour le bleu. Quand la plaque était sèche, la sensibilité pour le jaune diminuait notablement; elle paraissait cinq fois moindre que celle de la plaque humide.

Les plaques de Sachs (à l'iodure d'argent) et celles de Monckhoven (exemptes d'iodure d'argent) ont donné de meilleurs résultats, quand on les a eu baignées dans de l'eau contenant 2 pour 100 de solution d'éosine à $\frac{1}{400}$ et 1 pour 100 d'ammoniaque. Je suis parvenu ainsi à obtenir une sensibilité pour le jaune égale approximativement à $\frac{1}{2}$ de la sensibilité pour le bleu. *L'action des matières colorantes dépend donc essentiellement du caractère de l'émulsion.* Par conséquent, Clayton et Tailfer fournissant des émulsions deux fois aussi sensibles pour le

jaune que pour le bleu, la nature de l'émulsion contribue à ce résultat autant que la matière colorante ajoutée. J'ai extrait cette matière et j'ai reconnu qu'elle diffère de l'éosine.

C'est incontestablement par mélange que doit se faire l'addition de matière colorante à l'émulsion. On obtient certainement des résultats en immergeant des plaques déjà recouvertes, mais il est rare que les plaques à la fin soient pures et irréprochables.

Historique.

En 1883, Clayton et Attout-Tailfer préparèrent les premières plaques gélatinées, colorées, qui aient été vues dans le commerce. Ils les coloraient au moyen de l'éosine dont on avait déjà reconnu l'utilité dans le procédé au collodion.

Ils prirent un brevet (*voir* page 22), mais ils ne purent, dans leur brevet, indiquer aucun nombre précis. Leurs plaques, à vrai dire, ne contenaient pas de l'éosine, mais une matière colorante beaucoup moins fluorescente, de nuance violette, et dont l'action est très favorable, car leurs plaques ont, pour le jaune du spectre, une sensibilité presque double de la sensibilité pour le bleu, mais la sensibilité de ces mêmes plaques pour l'orangé est *très faible;* pour de courtes expositions, elle est *nulle.*

Schumann a publié en 1883 ses expériences avec plaques à l'éosine. Il employait d'abord des solutions d'éosine à $\frac{1}{500}$ et il en prenait 10 gouttes pour 30^{cc} d'émul-

sion de gélatine. Sur la gélatine bromurée pure, il a obtenu une sensibilité pour le jaune vert, moindre que la sensibilité pour l'indigo ([1]). Après lui, Lohse, Eder et moi, nous fîmes des expériences avec la même matière.

En 1884, je trouvai une matière colorante qui avait sur l'éosine l'avantage de ne pas donner autant de sensibilité pour le vert, mais d'en donner davantage pour l'orangé jaune. Je nommai ce corps *azaline*. Je l'essayai d'abord sur des plaques humides, mais sans le moindre succès. La plaque collodionnée au bromure d'argent produisit des résultats qui me donnèrent grand espoir. Enfin, sur les plaques à la gélatine, cette matière colorante se montra supérieure à toutes les couleurs que j'avais essayées jusqu'alors. Depuis, Sachs et Cie, à Berlin, ont fourni au commerce des plaques à la gélatine, au moyen desquelles tous les photographes et amateurs au courant du procédé à la gélatine sont à même de produire des photographies dans lesquelles tous les rapports d'intensité lumineuse sont fidèlement rendus. Les publications relatives au procédé isochromatique de 1884 ont donné lieu alors à de nombreuses et nouvelles recherches concernant l'action des matières colorantes ajoutées aux plaques sèches à la gélatine. Je vais exposer ces recherches.

Matières colorantes à l'éosine sur plaques gélatinées.

L'éosine est une des matières colorantes les plus intéressantes, d'une part, à cause du grand nombre des autres

([1]) *Photograph. Wochenblatt*, t. IX, p. 251.

matières colorantes qui en dérivent, d'autre part, à cause de sa magnifique couleur et de sa fluorescence. J'ai déjà signalé (Chap. IV et VI) la plus importante de ses propriétés. Dans un autre Chapitre, je comparerai les propriétés de l'éosine et de ses dérivés. Voici, en attendant, la description des expériences que j'ai faites avec des plaques gélatinées, colorées à l'éosine. J'ai donné précédemment la recette pour les plaques d'éosine, que j'ai publiée en mai 1884, et l'ancienne recette de Schumann.

La teneur en éosine peut diminuer beaucoup, sans que la sensibilité pour le vert disparaisse. Même en lavant le bromure d'argent précipité, on n'entraîne pas le dernier reste d'éosine et l'on ne supprime pas la sensibilité pour le vert (Eder). Comme l'éosine est détruite par les acides, une addition d'ammoniaque ne produit pas d'effet nuisible. Schumann n'a pu trouver de différence essentielle entre l'émulsion d'éosine additionnée d'ammoniaque et celles qui ne l'étaient pas. Eder, au contraire, affirme qu'en présence de l'ammoniaque le maximum ressort plus vivement en D (*voir* plus loin) [1].

Lohse recommande de baigner les plaques de gélatine dans une solution contenant 0,030 d'éosine et 10^{cc} d'ammoniaque pour 100^{cc} d'eau. Il a reconnu que des solutions d'éosine très étendues ($\frac{1}{200\,000}$) produisent la sensibilité pour le jaune. Bien que l'on ait beaucoup de marge pour la dose d'éosine, un excès de cette matière diminue beaucoup la sensibilité.

[1] *Bericht der Wiener Akademie,* 1884, p. 1122.

Schumann a publié de nombreuses recettes dans le *Wochenblatt* (année 1884). Sa recette, 8 gouttes d'éosine à $\frac{1}{500}$ pour 12^{cc} d'émulsion, correspond à peu près à celle de l'auteur : 2^{cc} de solution d'éosine à $\frac{1}{500}$ pour 100^{cc} d'émulsion.

Schumann recommande une gélatine bromurée et iodurée dans les proportions suivantes :

I. *Gélatinobromure pur.*

a	KBr	2,4
	Gélatine Siméons	3,0
	KI	0,096
	Eau	30,0
b	$AgO\ A_3O^5\ (Ag\ NO^3)$	3,01
	Eau	30,0

II. *Gélatinoiodure.*

a	KI	1,7
	Gélatine	1,5
	Eau	15,0
b	$AgO\ A_3O^5\ (Ag\ NO^3)$	1,5
	Eau	15,0
	Eau pour laver ensuite	2,5

On fait bouillir les deux émulsions pendant une heure, on lave neuf heures plus tard et on mélange 10^{cc} de l'émulsion avec 1^{cc} de l'émulsion II. Clayton et Attout, de Paris, se servent de gélatine exempte d'iode. J'ai déjà dit plus haut que la nature de l'émulsion influe d'une façon tout à fait extraordinaire sur la sensibilité pour le jaune. Les

plaques de Schumann, à l'éosine, ne paraissent pas être très sensibles, ou ses verres jaunes être très foncés. Au mois de juillet à midi, à la lumière diffuse, il a pris, en vingt minutes, au moyen d'un verre jaune, la planche isochromatique du *Lehrbuch* de Vogel. (Pour des plaques éosinées de l'auteur, huit secondes ont suffi avec la lentille pour portrait, de Dallmeyer; quarante secondes avec la lentille aplanétique de Steinheil, ouverture entière.)

Schumann, en outre, a photographié sur ses plaques à l'éosine un tableau à l'huile, en dix minutes, au soleil, le 16 juillet, avec la lentille aplanétique n° 4, Busch, le diaphragme de 34^{mm} et un verre jaune.

Avec un verre jaune, il lui a fallu un laps de temps juste soixante-quinze fois plus long que sans verre jaune. Ce résultat est vraiment renversant. Au soleil de janvier, avec la même lentille aplanétique, avec un diaphragme trois fois aussi petit, nous avons photographié, en cinq minutes, des tableaux à l'huile aux couleurs foncées. Avec des diaphragmes trois fois plus grands, il ne nous aurait donc fallu que $\frac{5}{9}$ de minute, c'est-à-dire une durée d'exposition environ vingt fois plus courte que pour Schumann. Avec un verre jaune, pour des plaques *colorées*, nous n'avons jamais prolongé l'exposition six fois plus longtemps que sans verre jaune [1].

Je rangerai dans cet ordre d'idées la publication la plus récente de M. Eder, relative à l'action des matières colorantes à l'éosine sur les émulsions de gélatine. Il dit

[1] Schumann a fait au moyen de plaques éosinées, préparées par le

(*Bericht der Wiener Akademie,* décembre 1884; *Photgraphische Mittheilungen*, t. XXI, 1er fasc. d'avril) :

L'éosine et les matières colorantes à l'éosine qui en dérivent, sont toutes de bonnes substances sensibilisatrices pour le vert, le vert jaune et éventuellement pour le jaune. Avec ces sensibilisateurs, il n'est pas difficile d'étudier l'action des sensibilisateurs optiques et même à la lumière diffuse.

Eder a essayé la bromoéosine des variétés commerciales : éosine à teinte jaune ou éosine J, pyrosine J, et érythrosine jaunâtre. Pour une courte exposition, elles ont toutes donné, indépendamment du spectre ordinaire qui se produit sur le bromure d'argent, un maximum de l'action de la matière colorante entre E et D ($E\frac{1}{2}D$), tandis que entre E et F on ne remarque aucune action. Quand l'exposition est plus longue, le maximum augmente dans le vert jaune, l'action s'étend jusqu'à D en diminuant brusquement; d'autre part, la courbe baisse aussi vers E, et elle atteint un minimum entre F et E

procédé Warnecke, des expériences de sensitométrie avec $0^m,025$ de fil de magnésium.

Le gélatinobromure pur a donné.......................... N° 20

12^{cc} de gélatinobromure pur avec 8 gouttes d'éosine dans l'ammoniaque à $\frac{1}{500}$.. N° 16

L'iodogélatine jusqu'à la dose de 2^{cc}, ajoutée à 10 et à $11\frac{3}{4}$ de bromogélatine, a donné des plaques qui indiquaient le.... N° 15

Quand on continuait à augmenter la teneur en iode, la sensibilité augmentait encore davantage. L'iodogélatine pure a donné le n° 3.

Mais Schumann dit : « Les circonstances de la comparaison seraient plus favorables à l'éosine, si l'on employait la lumière solaire ou la lumière du jour, car la lumière du magnésium est pauvre en rayons jaunes. »

(E $\frac{1}{2}$ F). Une addition d'ammoniaque, dans les proportions qui viennent d'être indiquées, augmente l'effet produit dans le vert jaune; le maximum apparaît avec plus d'intensité, et l'effet est également un peu plus visible à droite et à gauche du maximum. En même temps, il se produit un peu plus nettement en E un second maximum faible de l'action de la matière colorante, maximum qui autrement est à peine reconnaissable.

Les nuances bleuâtres des matières colorantes à l'éosine déterminent une bande d'absorption, plus loin dans le jaune.

En conséquence, la bande de la sensibilisation optique est plus rapprochée de la raie D. Ceci s'applique à l'*éosine teinte bleue* (éosine B) et à la plus bleuâtre de toutes les éosines : la couleur *rose de Bengale* (1) dont Eder a le premier signalé l'effet, dans une Communication provisoire (2) en avril 1884.

En présence de l'ammoniaque, le maximum apparaît en D avec bien plus d'intensité; l'action s'étend alors plus loin vers les rayons moins réfrangibles, à supposer toutefois qu'il y ait beaucoup de lumière. Entre l'action principale dans le bleu et le maximum plus faible en D, on voit encore apparaître en E un maximum moins net qui constitue une transition entre l'action dans le jaune et dans le bleu.

Les autres matières colorantes dérivées de l'éosine se sont révélées aussi comme constituant des sensibilisateurs

(1) Sel de soude de la tétraiodo dichlorofluorescéine.

(2) *Photographische Correspondenz*, 1884, p. 95.

optiques pour le vert jaune et le jaune. Ces matières sont : la *méthyléosine* (méthylérythrine), l'*éthyléosine,* la *phloxine* (sel de potasse de la tétrabromodichlorofluorescéine), la cyanosine (éther méthylique de la phloxine [1]), l'*auréosine* (chlorofluorescéine) et la *safrosine* (bromonitrofluorescéine). La bande de sensibilisation est située entre celle de l'éosine et celle de la couleur rose de Bengale, selon la position de la bande d'absorption. La sensibilité pour le jaune à laquelle on peut arriver n'est cependant pas égale pour toutes ces matières colorantes ; mais pour la cyanosine et la phloxine, par exemple, elle est plus petite que pour l'éosine. (Eder n'indique pas plus exactement la sensibilité pour le jaune, atteinte au moyen de l'éosine. Mais, à en juger d'après ses figures, elle n'atteint, en aucun cas, la sensibilité pour le bleu.)

Quand on fait passer la lumière solaire à travers un verre jaune ou à travers une solution de bichromate de potassium à 1 pour 1000, avant qu'elle entre dans la fente de l'appareil spectral, l'ultra-violet, la plus grande partie du violet et le bleu sont notablement affaiblis, ce qui augmente la clarté relative du spectre dans le vert jaune, le jaune et l'orangé. Le gélatinobromure d'argent, convenablement coloré par l'éosine, donne alors une image spectrale où le noircissement dans le vert jaune, le noircissement dans le bleu, etc., dominent de beaucoup. Les plaques qui reproduisent ainsi les couleurs

[1] D'après le Dr Martin, c'est l'éther éthylique de l'éosine ordinaire, c'est-à-dire celui qui a été appelé plus haut éthyléosine.

sont bonnes à employer pour la photographie des couleurs jaunes et bleues, parce que, pour l'œil aussi, le bleu paraît, dans la même proportion, plus clair que le bleu et le violet.

Mais la sensibilité des matières colorantes à l'éosine pour le rouge est insuffisante, et la sensibilité pour le vert est relativement trop grande. »

Quant à la fluorescéine (la matière de l'éosine) qui possède une bande d'absorption dans le vert jaune, elle n'a pas donné à M. Eder de résultats pratiquement utilisables. Le bleu à la résorcine ne lui en a pas fourni davantage.

Les recherches de l'auteur sur les émulsions à la gélatine ont été communiquées plus haut (Chap. IV, p. 67); il en est de même pour ses formules.

Schumann a obtenu, au moyen de la méthylérythrine, les plaques les plus sensibles pour le jaune. La sensibilité pour le jaune ainsi obtenue n'est guère inférieure à la sensibilité pour le bleu. Il considère la méthylérythrine comme préférable à la bromo-éosine et à l'iodo-éosine, ainsi qu'à la cyanosine. (*Wochenblatt*, t. X, p. 341.)

Formule : 5 à 10 gouttes de méthylérythrine à $\frac{1}{500}$ pour 10^{cc} d'émulsion achevée.

Cyanine sur plaques à la gélatine.

L'action de la cyanine sur l'émulsion à la gélatine est semblable à l'action de ce corps sur le collodion. C'est d'abord sur le collodion que l'auteur du présent Ouvrage

a essayé cette matière colorante. La cyanine excite donc la sensibilité pour l'orangé, pour la région entre D et C. L'action principale se produit plus près de D. La cyanine, en même temps, diminue la sensibilité pour le bleu, bien qu'elle ne la diminue pas autant qu'avec les émulsions de collodion. Par suite, la sensibilité totale pour la lumière blanche diminue, selon Eder, jusqu'à $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{10}$ de ce qu'elle était primitivement, tandis que la sensibilité pour l'orangé augmente jusqu'à plus du centuple de celle de la plaque non colorée.

Des diverses combinaisons de la cyanine (chlorure, sulfate, nitrate et iodure) ([1]), l'iodure est, selon Eder, celle qui agit le mieux, mais toutes présentent la bande d'action ainsi que la bande d'absorption au même endroit. Eder n'indique pas de proportions, mais il est de fait que de très faibles colorations suffisent. Rien qu'une goutte de solution de cyanine à $\frac{1}{2500}$ ([2]) pour $6^{cc}\frac{1}{2}$ d'émulsion suffit pour donner, après deux minutes d'exposition dans le spectrographe, la bande d'action dans l'orangé (Schumann). Avec plus de cyanine, la sensibilité augmente vers le rouge. Selon Schumann, 5 à 10 gouttes de cyanine à $\frac{1}{500}$ pour 15^{cc} d'émulsion permettent de reproduire très bien la planche isochromatique du *Lehrbuch* de Vogel.

Schumann a trouvé, pour la cyanine, un second maximum faible dans le vert jaune, surtout avec beaucoup de matière colorante. Eder confirme cette assertion. Une

([1]) *Voir* Chapitre IX.
([2]) *Wochenblatt,* t. X, p. 323.

addition d'ammoniaque produit, d'après Eder, un effet favorable.

Cyanine et éosine sur plaques à la gélatine.

D'après Eder, les mélanges de matières colorantes ne produisent pas absolument l'effet que produit chacun d'eux isolément. Elles se nuisent réciproquement. L'émulsion colorée par le mélange de cyanine et d'éosine est moins sensible pour le rouge que l'émulsion colorée par la cyanine seulement; dans le mélange des deux matières, la sensibilité pour le vert jaune est également devenue plus faible. Néanmoins, le mélange des couleurs permet d'étendre à un plus grand nombre de différentes couleurs du spectre la sensibilité relative pour les rayons les moins réfrangibles, en contre balançant le minimum d'action d'une matière colorante par l'addition d'une autre matière colorante, celle-ci ayant son maximum à l'endroit même où est le minimum de l'autre. Eder dit : « Mes expériences permettent d'espérer que l'on pourra obtenir de cette manière, pour le spectre tout entier, une sensibilité plus uniforme du bromure d'argent, sans production de maxima et de minima. »

D'après des observations de l'auteur de cet Ouvrage, diverses matières colorantes se comportent différemment à cet égard. L'azaline supporte des mélanges avec d'autres matières colorantes, sans désavantage particulier.

Scolik recommande de mélanger $\frac{9}{10}$ d'éosine jaunâtre et

$\frac{1}{10}$ de cyanine dissous dans la proportion de $\frac{1}{200}$ à $\frac{1}{300}$. Il ajoute 6^{cc} de cette dissolution à 2000^{cc} d'émulsion.

Matières colorantes violettes sur plaques à la gélatine.

L'auteur de cet Ouvrage est le premier qui ait fait des expériences avec des matières colorantes violettes, spécialement avec du violet de méthyle, sur des émulsions à la gélatine (*Photographische Mittheilungen*, t. XIX, p. 10). L'action est analogue à celle qui se produit avec les émulsions de collodion : bande d'absorption entre D et C. Le violet de méthyle excite donc la *sensibilité pour le jaune et pour l'orangé*. La bande d'absorption est moins loin vers le rouge que celle de la cyanine. L'action du violet de méthyle est notablement plus faible que pour le collodion. L'auteur a pris une solution de violet de méthyle à $\frac{1}{300000}$. Cette solution a donné, sur le collodion, une sensibilité pour l'orangé égale à $\frac{1}{2}$ de la sensibilité pour le bleu [1]; mais, pour une émulsion de gélatine, la sensibilité pour l'orangé n'était que $\frac{1}{50}$ de la sensibilité pour le bleu.

Eder paraît avoir obtenu de meilleurs résultats. (Cette différence provient probablement de l'émulsion qu'il avait employée.) Cependant il n'indique pas numériquement l'augmentation de sensibilité; il n'indique pas non plus la quantité de matière colorante dont il s'est servi. Selon lui, les divers violets nouveaux, tels que les violets Hof-

[1] Des expériences faites, il y a dix ans, avec du violet ont fait trouver à l'auteur des plaques collodionnées une demi-fois aussi sensibles pour l'orangé que pour le bleu.

mann, dahlia, primula, violet à l'iode, violets de méthyle, de Paris, roses de Bengale, de gentiane, acide, produisent des effets à peu près identiques, c'est-à-dire qu'avec tous ces violets l'augmentation de la sensibilité dans l'orangé se produit à peu près au même endroit.

Matières colorantes vertes sur émulsion à la gélatine.

Les matières colorantes vertes offrent un intérêt particulier, parce qu'elles absorbent fortement la lumière rouge entre C et B et, par conséquent, excitent plus fortement la sensibilité du bromure d'argent pour le rouge foncé. Aux anciennes matières colorantes, telles que le vert à l'aldéhyde et le picrate de méthylérosaniline, que l'auteur a essayées sur collodion en 1874, et à la chlorophylle, essayée par Becquerel en 1875, est venue récemment s'ajouter une série de matières colorantes vertes, telles que le vert malachite, le vert d'éthyle, le vert de méthyle, qui ont été soumises par Eder à des essais nombreux.

Ces matières colorantes produisent à peu près le même effet : une bande d'absorption en C, s'étendant jusqu'en B. Mais, en outre, elles sensibilisent aussi pour le bleu, le violet et l'ultra-violet ([1]). Cette particularité les rend peu convenables pour les plaques sensibles aux couleurs, dans lesquelles on veut diminuer la sensibilité pour le bleu. Le

([1]) L'auteur a fait la même observation avec le vert à l'aldéhyde et le vert de picrate; l'effet correspond aux absorptions que les matières colorantes exercent effectivement dans le bleu et dans le violet (*Poggendorff's Annalen*, t. 151, p. 239).

vert à l'aldéhyde agit de la même manière que les plaques susdites. Le vert à l'iode est celui qui, d'après Eder, donne la plus grande sensibilité pour le rouge extrême, quoique le maximum de sensibilité (un peu variable avec la nuance) soit situé davantage entre C et D. Les expériences ont réussi avec une dilution considérable, ainsi qu'avec une plus grande concentration (*loc. cit.*, p. 420). La chlorophylle, qui produit de si bons effets avec le collodion, a « très rarement » donné à Eder, avec la gélatine, une notable sensibilité pour le rouge. (Spectre d'absorption, *voir* p. 175.)

Matières colorantes rouges sur plaques à la gélatine.

Parmi les matières colorantes rouges ([1]), la première qui ait été essayée sur émulsion de gélatine est la plus connue des couleurs dérivées du goudron de houille : la *fuchsine*. C'est, à vrai dire, le premier sensibilisateur optique qui ait été employé sur plaques de gélatine (*voir* p. 22). Le faible résultat obtenu n'encourage guère à poursuivre les expériences. La fuchsine rend sensible pour le vert jaune. La sensibilité pour le vert jaune est à peu près $\frac{1}{60}$ de la sensibilité pour le bleu avec les émulsions à la gélatine.

Eder a essayé avec un égal succès le *chlorhydrate* et l'*acétate de rosaniline,* ainsi que le *rouge de toluol de Coupier*. Le maximum de la sensibilisation optique se

([1]) Nous avons traité à part les éosines, qui sont également des matières colorantes rouges, à cause de leur importance particulière pour le procédé isochromatique.

trouve en E $\frac{2}{3}$ de D ; l'effet s'étend faiblement jusqu'au delà de D et, d'autre part, il se poursuit, avec un minimum en E, jusqu'au bleu, au violet et à l'ultra-violet. Pour une courte exposition, avant même la production de l'effet dans le jaune, on constate que, sur les plaques colorées au rouge d'aniline, l'action dans le violet et l'ultra-violet est affaiblie et qu'une grande sensibilité pour le bleu apparaît entre G et F. Il paraît surprenant que la *fuchsine à l'acide* (sulfosel de rosaniline et de soude), dans les préparations d'Eder, n'ait pas produit dans le jaune la même sensibilisation que le rouge d'aniline, mais qu'elle ait également produit un affaiblissement dans le violet.

La *coralline*, la première matière colorante qui ait été employée à la production de pellicules de collodion isochromatiques (*voir* p. 70), ne donne, d'après Eder, sur plaques de gélatine, qu'une faible augmentation de la sensibilité pour le jaune, en D, avec un effet intense dans le bleu. Les acides diminuent l'action [1].

Le *rouge de naphtaline* donne une bande d'action, en D, dans le jaune, avec une forte action dans le bleu et dans le violet.

La *safranine* est, d'après Eder, un bon sensibilisateur dans le vert ; cependant l'action ne progressait pas jusqu'à un fort maximum.

[1] Les acides détruisent la couleur de la coralline et la transforment en jaune ; en même temps, la bande d'absorption en D disparaît. La coralline et le rouge de naphtaline présentent aussi, quand la concentration est suffisante, une absorption dans le bleu, laquelle, ainsi qu'il résulte des expériences en question, détermine aussi une augmentation de sensibilité à l'endroit correspondant du spectre.

Le ponceau 3 R., le ponceau de phénol, l'écarlate et la grenadine produisent des effets analogues.

Matières colorantes jaunes sur plaques à la gélatine.

M. le docteur Lohse a fait, avec beaucoup de matières colorantes jaunes, des essais de coloration de plaques de gélatine qu'il baignait deux minutes dans une solution colorante. Parmi vingt-six matières ([1]) qu'il essaya ainsi, il y en eut deux (voir *Archiv*) qui se montrèrent supérieures aux autres, savoir le *perchlorure de diamido-benzine* et le *nitrate de chrysaniline*. Le premier de ces corps élève assez notablement la sensibilité pour le vert et le jaune. (Il serait désirable de trouver ici une indication approximative du rapport entre la sensibilité pour le jaune et la sensibilité pour le bleu.) Proportions : 100^{cc} d'eau, $0^{gr},02$ de matière colorante, 10^{cc} d'ammoniaque (c'est trop pour beaucoup de plaques gélatinées : 1^{cc} suffirait à Vogel). La chrysaniline a, selon Lohse, la propriété d'exalter la sensibilité générale. Ainsi, une plaque, baignée pendant deux minutes dans une solution de $0^{gr},004$ de chrysaniline, 2^{cc} d'ammoniaque et 100^{cc} d'eau, fournit un spectre s'étendant de l'ultra-violet jusqu'au delà de D, et sous un papier photométrique elle donne le nombre 9. (Les plaques ordinaires ne donnaient que 4.)

([1]) Les matières colorantes peu actives furent : l'orthonitrophénol, l'orthonitroaniline, l'acide chrysophanique, la tropéoline, la quercitrine, l'extrait de bois jaune, l'aloès, le diamidobenzol, l'amidobenzol, le chloramidobenzol, la nitrosédiméthylaniline, l'acide picrique, la phosphine.

D'après l'Ouvrage de Vogel (*Practische Spectral-analyse,* p. 379), la chrysaniline absorbe le bleu du spectre et présente une faible bande d'absorption, de F à F $\frac{2}{3}$ de *b*, dans le vert bleu. En conséquence, il faut, d'après le principe de la sensibilisation optique, prévoir une augmentation de la sensibilité pour le bleu et pour le vert bleu. Des expériences sur planche chromatique avec des plaques colorées à la chrysaniline selon le procédé de Lohse, confirmèrent complètement cette prévision; elles donnèrent en effet une augmentation notable de la sensibilité pour le bleu d'outremer et le vert clair, qui réfléchit non seulement le bleu, mais aussi le vert bleu [à l'endroit indiqué p. 238 (1)]. Par contre, on n'a point remarqué d'augmentation de la sensibilité pour le jaune de Naples et le jaune de chrome.

La chrysaniline est donc effectivement utile pour augmenter la sensibilité des plaques *ordinaires* à la gélatine. Par contre, elle est inutile pour des plaques isochromatiques, car elle augmente surtout la sensibilité pour le bleu, qui est la couleur qu'elle absorbe le plus fortement, tandis que la sensibilité pour le jaune reste notablement en arrière de la sensibilité pour le bleu. Mais ce qu'on demande pour les plaques sensibles, c'est une *forte* sensibilité pour le jaune et une faible sensibilité pour le bleu.

(1) Eder a exprimenté avec le spectre des plaques à la chrysaniline et il a trouvé que c'est pour le bleu clair qu'elles produisent l'effet sensibilisateur le plus grand. L'action s'étend peu à peu en diminuant jusqu'à D. Le curcuma a été également recommandé par Lohse comme sensibilisateur. Selon Schumann, il ne donne pas l'effet espéré et il ne présente pas de maximum prononcé.

La tâche de la photographie sensible pour les couleurs n'est, en aucune façon, de produire ce que l'on entend par une plaque isochromatique, c'est-à-dire une plaque également sensible pour toutes les couleurs, mais une plaque dont la sensibilité pour les couleurs se rapproche autant que possible de celle de l'œil.

Or, l'œil n'est point du tout isochromatique ; c'est pour le jaune qu'il est le plus sensible, puis pour le jaune vert ; il est moins sensible pour le bleu foncé ; enfin, c'est pour le violet que sa sensibilité est le plus faible.

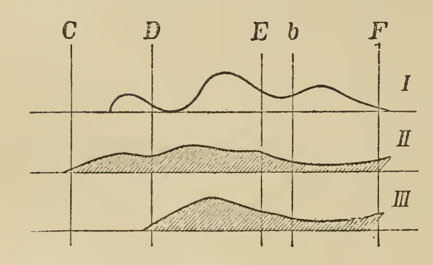
Azaline sur plaques à la gélatine.

Dans mes études optiques sur des matières colorantes de différentes origines, j'ai essayé de modifier convenablement les matières colorantes qui se trouvent dans le commerce, c'est-à-dire de les transformer en d'autres combinaisons, de manière à les pousser davantage au bleuâtre, afin d'augmenter leur faculté d'absorption pour le jaune et pour l'orangé. Ces essais m'ont conduit à des matières colorantes qui se sont révélées comme des sensibilisateurs tellement remarquables qu'ils ont de beaucoup dépassé mes espérances. Parmi ces substances se trouve en première ligne le corps que j'ai appelé *azaline*. Il donne trois bandes d'absorption : une faible dans l'orangé, tout près de D ; une forte, à peu près au milieu entre C et D, plus loin vers le jaune que la bande de l'éosine, et une faible entre *b* et F (voir *fig.* 15, I). Les deux bandes faibles sont reliées ensemble par une pénombre

aux contours indécis. La bande d'action sur les plaques au bromure d'argent, produite par l'absorption qu'exerce l'azaline, correspond approximativement à ce spectre, seulement l'action, comme on le sait, est déplacée vers le rouge (voir *fig.* 15, II).

Cette circonstance offre un grand avantage : elle rend

Fig. 15.



I. Bande d'absorption produite par la solution alcoolique d'azaline.

II. Action du spectre solaire sur la plaque d'azaline.

III. Action de ce spectre sur la plaque orthochromatique de Plener.

les plaques à l'azaline plus sensibles pour le jaune que les plaques à l'éosine. Celles-ci sont trop sensibles pour le vert qu'elles reproduisent trop fortement. Mais, en outre, les plaques à l'azaline possèdent une très remarquable sensibilité pour le rouge, sensibilité qui manque aux plaques à l'éosine.

En outre, l'azaline est moins sensible aux acides que l'éosine, et la sensibilité totale n'est pas aussi fortement entravée.

Pour le reste, cette matière colorante ressemble aux éosines, et il suffit de 2 pour 100 d'une solution saturée pour colorer des émulsions de gélatine.

Depuis juillet 1883, la maison Sachs et C[ie], de Berlin, fournit au commerce des plaques à l'azaline conformes à mes formules, et ces plaques se sont répandues par toute l'Allemagne.

La seule critique qu'on puisse leur adresser, c'est qu'elles paraissent donner des voiles assez facilement. Mais, généralement, ces voiles ne proviennent que d'un prolongement exagéré d'exposition, d'une manipulation imprudente à la *lumière rouge* pendant le développement, et d'un résidu de matière colorante dont on méconnaît la nature.

Pour constater de quelle manière diverses plaques orthochromatiques, notamment les plaques à l'éosine et les plaques à l'azaline, reproduisent les couleurs, la même planche en couleurs a été reproduite, le verre jaune restant le même :

1° Avec du collodion éosiné de composition connue;

2° Avec une plaque gélatinée à l'émulsion d'éosine (contenant 2 pour 100 de solution d'éosine à $\frac{1}{400}$);

3° Avec une plaque de gélatine à l'azaline (1 pour 100 de solution d'azaline à $\frac{1}{30}$).

La plaque de collodion éosiné humide a exigé quatre minutes d'exposition; les deux plaques sèches n'ont eu besoin que d'une minute.

Nous donnons à la page suivante un tableau qui permettra de comparer les différents résultats obtenus.

COULEUR.	PLAQUES éosinée humide.	PLAQUES à la gélatine éosinée, sèche.	PLAQUES à l'azaline sèche.
a Jaune de Naples	Maximum de clarté.		
b Jaune de chrome	Un peu plus sombre qu'avec le jaune de Naples.		
c Minium.....	Noir.	Noir.	Gris.
d Rouge foncé.	Noir.	Noir.	Noir.
e Rose	Plus foncé qu'avec le jaune de chrome.	Comme avec le jaune de chrome.	Un peu plus foncé qu'avec le jaune de chrome.
f Vert clair...	Comme avec le jaune de chrome.	Plus clair qu'avec le jaune de chrome.	Plus foncé qu'avec le jaune de chrome.
g Vert foncé..	Gris.	Gris.	Gris foncé.
h Cobalt......	Gris foncé.	Comme avec le jaune de chrome.	Gris foncé.
i Outremer...	Noir.	Comme avec le jaune de chrome.	Noir.

Par conséquent, avec la plaque à l'éosine humide, comme avec la plaque sèche, la couleur verte agissait trop fortement. Le vert clair, qui paraît plus foncé que le jaune de chrome, était plus clair en photographie. En outre, le minium produit un effet excellent sur la plaque à l'azaline; mais dans les deux plaques à l'éosine il agit d'une façon tout à fait insuffisante; quant au rose, il agit mieux sur la plaque gélatinée à l'éosine que sur la plaque humide. La différence des deux plaques à l'éosine a été

très notable pour le bleu; le bleu sur la plaque humide est venu parfaitement foncé; sur la plaque sèche, il est venu (malgré le verre jaune) *aussi clair que le jaune de chrome.*

La plaque collodionnée à l'éosine humide reproduit donc l'intensité lumineuse des couleurs plus exactement que la plaque sèche. Mais la plaque à l'azaline sèche leur est bien supérieure, non seulement par sa sensibilité pour le rouge jaune, mais aussi par l'exactitude avec laquelle est reproduite la différence entre le bleu et le vert. L'auteur n'a essayé qu'en partie les combinaisons de l'azaline avec d'autres matières colorantes.

Des plaques à l'azaline, baignées dans la chrysaniline et exposées derrière des verres jaunes, ont reproduit l'outremer *avec beaucoup plus d'intensité* que les plaques à l'azaline pure : elles l'ont reproduit avec presque autant d'intensité que le jaune de chrome. Par contre, leur sensibilité pour le jaune et l'orangé était *notablement plus faible* que celle de ces dernières plaques. Il en était de même pour leur sensibilité totale, car dans le développateur elles apparaissent beaucoup plus lentement que les plaques à l'azaline. Ce fait n'est aucunement en contradiction avec le résultat de Lohse (*voir* plus haut), car l'augmentation de sensibilité observée par lui ne se montre que dans la lumière bleue, qui, dans mes expériences, était notablement absorbée par le verre jaune.

Action particulière exercée par quelques sensibilisateurs optiques.

On sait que l'hyposulfite de soude, en solution très étendue, accélère d'une façon remarquable le développement sur les plaques de gélatine et qu'on l'emploie avec grand succès, comme bain préparatoire, notamment pour le développement des plaques à l'azaline (*voir* plus haut). D'autre part, le Dr Messerschmidt vient de constater que le nitrate de chrysaniline dilué dans la proportion de $\frac{1}{2000}$ produit un effet analogue. Il en est de même pour le sulfate de quinine en solution à $\frac{1}{300}$. Mais ce qui offre un intérêt particulier, c'est que la chrysaniline, employée de cette manière comme bain préparatoire, non seulement augmente la sensibilité des plaques, mais déplace du côté du vert le maximum d'action. On pourrait en tirer profit dans la pratique. Toutefois, ce phénomène n'a pas d'intérêt en ce qui concerne les plaques orthochromatiques, car il n'augmente pas la sensibilité pour le jaune et pour le rouge. Messerschmidt dit, en outre, que le diamido-azo-benzol rend les plaques au bromure d'argent sensibles pour le jaune, sans présenter une bande d'absorption dans le jaune.

CHAPITRE IX.

Travaux exécutés avec les plaques à la gélatine orthochromatiques, spécialement avec les plaques à l'azaline.

1° *Tableaux à l'huile, aquarelles, tapis, fleurs, etc.*

Les plaques sèches orthochromatiques exigent les mêmes précautions que les plaques orthochromatiques humides. Ici comme là, l'intercalation d'un verre jaune est généralement nécessaire. Il peut arriver dans certains cas que l'original, par exemple un tableau à l'huile ancien, ne contienne pas de bleu ou n'en contienne que du très foncé ; il peut arriver aussi que l'original ne contienne pas de rose clair. Dans les cas de ce genre, on peut exposer aussi sans verre jaune et, en conséquence, abréger notablement l'exposition. Mais, en général, on ne pourra pas se passer de verres jaunes.

Il existe actuellement dans le commerce, indépendamment des plaques à l'azaline, — de l'auteur, — plusieurs espèces de plaques orthochromatiques : par exemple, les plaques à l'éosine de Clayton et Attout-Tailfer, Paris ;

les plaques à l'azaline de l'auteur, préparées par Sachs fils et Cie, à Berlin. Il faut citer, en outre, les plaques orthochromatiques viennoises, qui contiennent égalcment un dérivé d'éosine.

[Clayton et Attout fournissent au commerce deux espèces de plaques, les plaques *cachet rouge,* moins sensibles, pour reproductions, et les plaques *cachet vert,* plus sensibles, qu'on recommande même pour portraits. Des expériences plus approfondies ont révélé que, sous le rapport de la sensibilité pour les couleurs, les plaques de Clayton se comportaient autrement que les plaques à l'azaline. Ainsi les plaques de Clayton reproduisaient le jaune de chrome foncé avec un peu plus d'intensité que le jaune de Naples clair (pour les plaques à l'azaline c'était l'inverse); elles reproduisaient le bleu de cobalt avec plus d'intensité que l'outremer (au contraire de ce qui avait lieu pour les plaques à l'azaline); quant au vert, elles le reproduisaient plus intense que ne faisaient les plaques à l'azaline et plus clair que nature. D'autres expériences ont montré que, sous le rapport de la sensibilité pour le rouge, les plaques de Clayton étaient bien inférieures aux plaques à l'azaline. La sensibilité totale des plaques de Clayton, cachet rouge, pour reproductions, était inférieure à la sensibilité des plaques à l'azaline de Sachs. La sensibilité des plaques extra-rapides, cachet vert, est égale à celle des nouvelles plaques à l'azaline de Sachs].

Attout et Clayton ne se servent, comme moi, que du développateur au fer; leur prospectus ne parle pas du disque jaune, mais l'auteur a remarqué que l'action des

couleurs sur leurs plaques, sans verre jaune, est beaucoup plus faible qu'avec le verre jaune.

Si l'on compare les plaques à l'azaline avec les plaques à la gélatine ordinaire, en employant des verres jaunes, les plaques à l'azaline se montrent beaucoup plus sensibles que les autres. Mais si on les compare sous la lumière blanche, les plaques à l'azaline préparées maintenant paraissent moins sensibles (de $\frac{1}{2}$ à $\frac{1}{3}$ environ).

On traite les plaques à l'azaline de la même manière que les plaques à la gélatine ordinaire. Le travail avec ces plaques ne diffère *aucunement* du travail avec les plaques à la gélatine ordinaire, à part le verre jaune et *la plus grande prudence à observer dans l'emploi de la lumière rouge.*

Pour l'enlèvement des plaques et leur mise en place, l'opérateur doit être dans l'ombre, éclairé seulement par une lampe à verre rouge. Après l'exposition, on met les plaques à l'ombre, dans une cuvette *couverte,* et l'on verse le développateur ordinaire à l'oxalate de fer. On laisse la capsule couverte pendant vingt secondes. Au bout de ces vingt secondes, la matière colorante est en grande partie détruite par le développateur, et l'on peut regarder la plaque, pendant un *court* laps de temps, à la lumière rouge. Quand le développement touche à sa fin, l'examen n'offre plus grand danger. (Pour le bain préliminaire d'hyposulfite de soude, *voir* p. 145.)

Le manque de précaution dans l'emploi de la lumière rouge produit facilement des voiles.

Schumann recommande, pour le développement des

plaques à l'azaline, la lumière tamisée par du papier de soie brune, en double ou en triple épaisseur. Eder, lui aussi, a trouvé ce moyen excellent.

Clayton et Attout recommandent deux verres rouges très foncés.

On met au point *sans verre jaune*. Lorsque la mise au point est terminée, on place le verre jaune *aurantia* contre l'objectif ou en arrière de l'objectif. L'auteur préfère le placer dans l'intérieur de la chambre noire, ou bien il l'applique tout contre l'objectif en le faisant glisser dans une rainure du bois, ou bien il le fait tenir avec des clous.

Les peintures à l'huile exigent à peu près deux fois autant de durée d'exposition que les aquarelles. Mais la durée de l'exposition dépend naturellement du caractère de l'original. Une peinture claire exigera moins d'exposition qu'une peinture foncée. Avec d'*anciennes* plaques à l'azaline, de 1884, qui étaient moins sensibles, l'auteur a mis soixante secondes environ à photographier une aquarelle moyenne, avec lentille aplanétique de Steinheil, *ouverture entière,* le ciel étant clair; avec quatrième diaphragme, il a fallu environ quatre minutes. Avec les nouvelles plaques, à l'azaline, au contraire, la moitié de ce laps de temps lui suffit, pour le même modèle, dans les mêmes conditions.

J'ai déjà donné plus haut des exemples de durée d'exposition, pour reproduction de peintures à l'huile, sur plaques à l'azaline, tant à la lumière du ciel qu'à la lumière du jour (*voir* p. 73).

Ces expériences ont toutes été faites avec des verres jaunes foncés. Mais, avec des verres *aurantia,* la durée d'exposition se réduit à $\frac{5}{8}$, de sorte qu'il ne faut que cinq minutes au lieu de huit.

Relativement aux peintures antiques, nous empruntons l'exemple suivant à MM. Angerer et Goeschl, de Vienne :

« Nous n'avons obtenu absolument aucun résultat en photographiant avec des plaques humides à la manière ordinaire, une ancienne peinture à l'huile, un portrait dont les couleurs étaient d'ailleurs aussi peu photogéniques que possible : le visage très rouge, le vêtement vert foncé, le fond également vert, le tout tellement noirci par la vétusté que les couleurs étaient à peine reconnaissables. Nous avions beau interposer des verres colorés, nous n'obtenions jamais qu'une image très défectueuse ; mais avec vos plaques à l'azaline nous avons obtenu un négatif excellent, fini jusque dans les détails. *La durée d'exposition fut de quatre minutes, comme pour les plaques humides* (à la lumière solaire). »

Récemment, par une belle après-midi d'avril, nous avons photographié un grand tableau à l'huile de Gude, peint dans une gamme très claire. *A la lumière diffuse*, à travers un verre aurantia, avec l'euriscope de Voigtländer, quatrième diaphragme, il nous a fallu huit minutes.

Pour un tableau moderne, de couleurs foncées, de Breitbach, il nous a fallu, au contraire, dix-neuf minutes.

Un vieux tableau de Menzel, très noirci, exigea, dans les mêmes conditions, vingt-quatre minutes; une aqua-

relle, au contraire, ne demande qu'une minute et demie.

Développement au bain préparatoire d'hyposulfite de soude. — Souvent déjà, on a recommandé de baigner les plaques de gélatine, avant le développement, dans la solution d'hyposulfite de soude à $\frac{1}{5000}$, afin d'accélérer le développement et de faire apparaître plus de détails.

L'auteur emploie cette solution plus utilement encore, pour atténuer les contrastes trop marqués sur les plaques à l'azaline, et pour obtenir des négatifs harmonieux et doux. Ainsi, quand il photographia, sur des plaques à l'azaline, un tableau à l'huile de Sichel, *la Bohémienne*, dans lequel le visage était peint en teintes très claires, les parties claires vinrent beaucoup trop intenses par rapport aux ombres, de sorte que l'image paraissait très dure. Prolonger l'exposition ne changea guère le résultat. Les clairs, venus les premiers, se renforçaient rapidement avant que les ombres ne fussent marquées, et devenaient alors trop épais.

Dans ce cas, la solution d'hyposulfite de soude à $\frac{1}{5000}$ donna d'excellents résultats. Une plaque baignée une minute dans cette solution, puis développée sans lavage à l'oxalate offre cet avantage que les lumières et les ombres y viennent vite et presque en même temps en se renforçant réciproquement. Au début, l'image, vue par réflexion, paraît très intense, même dans les ombres; vue par transparence, au contraire, elle paraît mince. Mais si on laisse le développateur agir plus longtemps, l'image se renforce très rapidement; en l'examinant par transpa-

rence, on voit qu'elle se renforce presque à vue d'œil, et l'on peut alors reconnaître parfaitement, à la lampe rouge, le degré de renforcement. *Mais, à un certain moment, il faut interrompre presque immédiatement le développement, au moyen d'un bon lavage.* De cette manière, on obtient des images très lumineuses, uniformément finies dans les clairs et dans les ombres.

Par suite, l'auteur emploie maintenant des solutions d'hyposulfite de soude, comme bain préliminaire, pour toutes les plaques, d'autant plus que, quand ces solutions sont convenablement concentrées, leur emploi produit une plus grande clarté dans les ombres.

Il faut faire observer que beaucoup d'émulsions donnent facilement des voiles, quand on se sert d'hyposulfite de soude; dans ce cas, on prendra la solution à $\frac{1}{10000}$.

2° *Reproduction de photographies.*

On sait que la photographie ne reproduit pas très fidèlement les photographies. Le grain du papier altère gravement la pureté de l'image; en outre, la teinte brunâtre des photographies a peu d'action chimique. Mais il se trouve précisément que cette teinte n'a pas d'inconvénient pour le travail sur plaque orthochromatique; quant au grain, il se reproduit beaucoup moins sur ces plaques que sur les plaques ordinaires (*voir* p. 12). Aussi les reproductions de photographies sur plaques à l'azaline et plaques analogues sont-elles d'une beauté qui ne laisse rien à désirer. (Il est vrai que, par suite, on a davantage à

redouter les reproductions non autorisées, mais on peut se mettre sous la protection de la loi.) Il faut qu'ici la durée de l'exposition corresponde au caractère de l'image. Les photographies claires ne prendront pas plus de temps que les aquarelles; les photographies sombres demanderont autant d'exposition que les tableaux à l'huile. Des verres jaunes, cela va sans dire.

3° *Photographies de paysages et de monuments.*

Abney a essayé de photographier des paysages avec des plaques françaises à l'éosine, mais il n'a trouvé aucun avantage à s'en servir. Par contre, on lit dans les *News :* « Nous avons reçu de M. Aranzo, photographe à Oporto, un paysage, pris avec une plaque orthochromatique, extrêmement beau et nous ne nous souvenons point d'avoir jamais vu une meilleure reproduction des ombres du feuillage vert. »

Nous aurons souvent l'occasion de trouver des opinions aussi contradictoires.

Il est donc nécessaire d'avoir égard aux circonstances dans lesquelles les plaques orthochromatiques peuvent produire des effets favorables.

Prenons pour exemple un paysage en plein air ou une rue éclairée par le soleil : les côtés lumineux des objets seront éclairés par le soleil, contenant un fort excès de rayons rouges et jaunes ; les côtés ombrés, au contraire, par la lumière du ciel bleu, contenant relativement beaucoup plus de bleu. Un œil exercé à l'examen des couleurs

reconnaît cette couleur bleue du ciel, même sur la plaque de verre dépoli.

Quand on photographie de semblables paysages sur une plaque à l'azaline, cette plaque étant peu sensible pour le bleu, les ombres de cette couleur viennent mal, surtout quand on tempère ce bleu au moyen de verres jaunes.

Il en est autrement pour les parties inférieures des masses de feuillage. Ces parties, n'étant touchées directement ni par la lumière solaire ni par la lumière du ciel, ne sont éclairées que grâce à la lumière réfléchie par le sol ou par les feuilles. Cette lumière réfléchie est *jaune verdâtre;* elle est donc d'une couleur qui agit favorablement sur les plaques orthochromatiques et, par conséquent, en choisissant convenablement l'exposition, on obtiendra le même résultat que le photographe portugais cité plus haut.

Je prendrai pour second exemple un intérieur. Si c'est une chambre peinte en couleurs claires, la plaque ordinaire sera généralement celle qui donnera les résultats les plus favorables. Il en sera autrement d'un salon rococo clair, dans lequel il y aura des lignes bleues et de l'or employés comme décoration. Ici il faudra préférer, sans hésitation, la plaque orthochromatique et se servir d'un verre jaune. Pour un salon renaissance, aux couleurs très voyantes, nouvelle différence. Ici les parties voisines de la fenêtre, éclairées directement par la lumière du ciel, sont les seules qui soient éclairées en blanc ou en blanc gris. Les autres parties de la chambre reçoivent exclusivement de la lumière réfléchie, et celle-ci est de nuance jaunâtre vert. Ici donc l'emploi de la plaque orthochromatique est

avantageux. Il est plus utile encore pour les pièces dans lesquelles la lumière ne pénètre que par des vitraux en cul de bouteille.

Mais ici encore, c'est d'après les circonstances locales que l'on décidera s'il faut exposer avec ou sans verres jaunes.

Il est absolument indispensable, dans ce cas, d'être à même d'apprécier la couleur; aussi ce qu'il faut, avant tout, pour se servir des plaques orthochromatiques, soit au collodion humide, soit à l'azaline, c'est de l'expérience. Il va de soi qu'il faut avoir égard à l'heure qu'il est. Quand le soleil est près de se coucher, les rayons de l'astre sont très pauvres en lumière bleue, le jaune prédomine.

Reiländer, photographiant avec une plaque ordinaire une figure éclairée par le soleil couchant, sous une tonnelle, a obtenu le contraire de ce que montrait la nature, c'est-à-dire que le côté lumineux (jaune) était foncé et que le côté ombré (éclairé par le ciel bleu) était clair. Ici, par conséquent, la plaque orthochromatique donnerait un tout autre résultat. Ce qui est très surprenant, quand on se sert de cette plaque, c'est l'action favorable de la lumière jaune de la lampe. On peut employer cette lumière, concurremment avec celle du jour, pour photographier des intérieurs sombres. Le résultat est parfait, pourvu qu'on opère avec précaution et qu'on protège le négatif contre les rayons arrivant directement de la lampe.

Obernetter a récemment employé la plaque d'azaline, avec un succès complet, pour les reproductions de paysages, et au moyen de son procédé de photocuprographie il a

reproduit, dans la perfection, une photographie de ce genre, dans la XXIe Année des *Photographische Mittheilungen*.

4° *Portraits.*

On n'a fait jusqu'à présent qu'un petit nombre d'essais de photographies de portraits; mais cette application acquerra certainement une grande importance.

Il faut d'abord mentionner ici les tentatives qu'a faites M. Scolik, de Vienne, pour photographier notamment des officiers en uniforme très bigarré. En se servant d'une plaque à l'azaline et d'un verre jaune clair, M. Scolik n'a exposé que trois fois aussi longtemps qu'avec des plaques ordinaires, et dans ce cas l'action de la matière colorante a évidemment été favorable. C'est le portrait d'un capitaine de cavalerie de la garde hongroise. M. Scolik avait choisi cet uniforme à cause du bizarre assemblage de couleurs qu'il présente : kolpak avec fond vert et aigrette verte; attila rouge foncé et pantalon rouge foncé, tous deux surchargés d'argent; peau de panthère; czismes (c'est-à-dire bottes) jaunes. Ici également, sur la plaque à l'azaline, les couleurs ont agi exactement, tandis que sur la photographie prise avec plaque ordinaire l'attila et le pantalon paraissent plus foncés que le drap à dessins bleu foncé jeté contre le socle et que les bottes jaunes. Dans la photographie prise avec plaque à l'azaline, au contraire, le drap bleu foncé appliqué sur le socle est un peu plus foncé que l'uniforme, lequel est plus clair en réalité; par consé-

quent aussi, les valeurs des tons sont plus exactement rendues que par la photographie ordinaire.

Pour le moment, la diminution de la sensibilité est le seul obstacle qui s'oppose à l'emploi de la plaque orthochromatique pour les portraits. Mais, si l'on considère que maintenant on travaille quatre fois plus vite avec les plaques à l'azaline (d'une part, parce que leur sensibilité a été doublée, d'autre part, parce qu'on emploie les verres aurantia, plus transparents, au lieu des verres jaunes), on peut déjà employer les plaques à l'azaline pour photographier les figures jaunes, les personnes qui ont des taches de rousseur ou les cheveux rouges et celles qui portent des costumes bigarrés, la durée de l'exposition étant à peu près égale à celle qu'il faut observer quand on se sert de collodion humide.

Mais on peut déjà prédire avec certitude qu'on parviendra bientôt à augmenter encore la sensibilité des plaques à l'azaline et autres analogues ; alors on les emploiera sûrement pour les portraits, non seulement dans les cas que j'ai indiqués, mais encore dans les autres, car les circonstances accidentelles (telles que l'existence du grain dans le papier) produisent bien moins d'effet, et les ombres éclairées par la lumière réfléchie, jaunâtre, ombres qui d'ordinaire se reproduisent difficilement, exercent une action bien plus active ; on peut donc être assuré que la retouche des négatifs sera notablement plus facile.

Il y a quelque temps, une Commission a fait des essais avec les plaques isochromatiques d'Angerer, de Vienne, pour obtenir des portraits. Comme ces plaques

sont moins sensibles que celles à l'azaline et que celles de Clayton ĕt d'Attout, on comprend que tous les résultats obtenus avec elles peuvent être également obtenus avec les plaques des deux autres provenances. Ces expériences permirent de constater que l'absence de verres jaunes est favorable à la reproduction exacte des couleurs par la plaque orthochromatique; il vaut donc mieux procéder ainsi si l'on veut photographier des étoffes ou des vêtements bleus. L'effet sera plus réussi encore si l'on interpose un verre jaune très pâle et si l'on prolonge l'exposition. Angerer et Sakely se servent, pour leurs disques jaunes, d'un collodion coloré avec du méthylorange; mais, d'après les expériences de l'auteur, l'aurantia donne de meilleurs résultats.

Négatifs renversés pour héliographie.

Pour obtenir des négatifs renversés avec des plaques isochromatiques, M. Obernetter procède comme il suit : il nettoie avec le plus grand soin le dos d'une plaque à l'azaline ou d'une plaque isochromatique, la place en sens inverse, avance la couverture de verre et expose.

L'affaiblissement des négatifs.

Dans le mode de développement, avec bain préliminaire, que l'auteur emploie maintenant presque exclusivement pour plaques à l'azaline, il peut arriver quelquefois que les négatifs deviennent trop intenses. Ce cas offre moins

de désavantage qu'une trop faible intensité. On ne peut remédier à ce dernier défaut que par renforcement, et pour cela il faut laver longtemps, traiter par le mercure, laver à plusieurs reprises, etc. La réduction des négatifs devenus trop denses est beaucoup plus facile et plus simple. Nous employons maintenant exclusivement, à cet effet, du ferricyanure de potassium.

Si le négatif dans le bain de fixage est trop dense, on le plonge dans un second bain de fixage (teneur en hyposulfite), auquel on a ajouté, 100^{cc} de ferricyanure pour 1^{gr}. Le négatif s'affaiblit alors très régulièrement; en même temps le bain se décolore, et il devient alors inefficace. Mais on peut toujours l'employer à nouveau, après addition de ferricyanure. L'action produite repose sur la formation de ferricyanure d'argent, qui se dissout dans le bain de soude. On lave alors le négatif comme d'ordinaire. Cette méthode n'offre pas le danger d'affaiblir la pellicule. (*Photographische Mittheilungen,* 1885, p. 59.)

Comparaison des plaques isochromatiques d'Angerer et Löwy avec les plaques à l'azaline.

En photographiant comparativement des planches en couleurs avec les trois espèces de plaques mentionnées plus haut, les plaques de Löwy se sont montrées beaucoup plus sensibles pour la lumière blanche que les plaques à l'azaline, et celles-ci, à leur tour, plus sensibles que les plaques d'Angerer.

Sous le rapport de la sensibilité pour le rouge, les

plaques à l'azaline étaient notablement supérieures aux deux autres ([1]). [C'est ce qui se manifeste aussi dans des essais avec le spectre solaire (voir *fig.* 14).] Le rouge de minium, par exemple, agit, sur les plaques à l'azaline, plus fortement que le bleu de cobalt; sur les plaques d'Angerer, il n'agit qu'un peu plus fortement; sur les plaques de Löwy, au contraire, il agit plus faiblement. Mais les plaques de Löwy paraissaient plus sensibles pour le vert et le vert jaune. La manière dont elles se comportent en présence du spectre rappelle celle des plaques de Clayton, de Paris. (*Photographische Mittheilungen*, 1885, p. 67.)

Sur les avantages des verres jaunes.

On a souvent photographié des tableaux ne contenant pas de blanc, de rose ou de bleu, au moyen de plaques orthochromatiques sans verre jaune. M. Quidde, cependant, trouve plus avantageux d'employer un verre jaune même dans ce cas. Ce verre affaiblit considérablement les reflets blancs du grain de la toile et de la matière colorante appliquée sur la toile, reflets qui, dans l'image, apparaissent comme des taches blanches mobiles.

Développement des plaques orthochromatiques, par la méthode d'Eder.

On expose trois à quatre fois plus longtemps qu'on n'exposerait sans verre jaune; toutefois, la durée de l'expo-

([1]) M. Scolik, de Vienne, confirme ce résultat.

sition varie beaucoup, selon la nature de l'objet à reproduire et selon la couleur plus ou moins foncée du verre jaune. Elle peut, selon les circonstances, augmenter jusqu'au décuple.

Ensuite, on plonge la plaque dans le développateur, à une lumière rouge foncé, aussi faible que possible.

On commence par un ancien développateur à l'oxalate de fer (c'est-à-dire par un bain ayant déjà servi), on recouvre complètement et l'on examine au bout de quelques minutes. Quand l'exposition a été convenable, l'image commence à apparaître lentement; au bout de cinq à dix minutes presque tous les détails sont venus; mais souvent l'image est encore trop faible. Dans ce cas, on ajoute la moitié ou à peu près autant de développateur frais et l'on développe encore pendant dix minutes.

Pour les objets difficiles le développement dure jusqu'à trente minutes. Les photographies qui se développent ainsi, lentement, sont toujours plus belles que celles développées rapidement. Lorsque le développement est terminé, le négatif vu par réflexion paraît complètement voilé; mais, vu par transparence, il est bien reconnaissable. Après le fixage, le négatif apparaît bien dessiné et clair.

Laver et fixer comme d'habitude.

CHAPITRE X.

Matières colorantes les plus importantes pour la préparation des supports orthochromatiques.

Je vais esquisser ici les propriétés chimiques des matières colorantes les plus importantes que l'on ait recommandées jusqu'à présent pour la production des supports orthochromatiques, et je compléterai ainsi ce que j'ai dit à ce sujet dans les Chapitres précédents.

Les éosines.

L'éosine est un dérivé de la fluorescéine, découverte par Baeyer en 1871. On obtient la fluorescéine en chauffant un mélange d'acide phtalique (anhydre) et de résorcine, à 200°

$$C^8H^4O^3 + 2C^6H^6O = C^{20}H^{12}O^5 + 2H^2O.$$

Acide phtalique. *Résorcine.* *Fluorescéine.* *Eau.*

La fluorescéine est solide, jaunâtre, et forme un acide faible qui se combine avec les alcalis en un corps rouge foncé, lequel, en solution étendue, présente une fluorescence d'un vert magnifique. De là son nom. En solution

étendue, elle donne une bande d'absorption entre E et F et rend sensible pour cette partie du spectre (rayons bleu-vert) le collodion au bromure d'argent. Pour la Photographie, cela a peu d'importance. Si l'on mélange l'équivalent de fluorescéine avec 2^{eq} ou 4^{eq} de brome, il se produit de la dibromofluorescéine ou de la tétrabromofluorescéine.

Ce dernier dérivé est contenu dans l'éosine teinte jaune ordinaire

$C^{20}H^{12}O^5$	+	$4Br^2$	=	$4HBr$	+	$C^{20}Br^4H^8O^5$.
Fluorescéine.		*Brome.*		*Acide bromhydrique.*		*Eosine.*

Cette éosine a été découverte, non par Baeyer, comme on le dit souvent, mais par Caro (automne de 1873), et elle a été livrée au commerce, en 1874, par la fabrique badoise d'aniline et de soude dans laquelle le docteur Caro était chimiste. En janvier 1875, Hofmann fit l'analyse de la matière colorante encore inconnue, et il en reconnut la véritable nature.

L'auteur n'eut connaissance de cette matière colorante qu'en revenant des Indes où il était allé observer l'éclipse de soleil de 1875; il détermina le spectre d'absorption de cette éosine et il en envoya à Waterhouse pour les expériences de ce dernier sur le spectre (*voir* p. 17). Les espérances que l'auteur avait fondées sur le spectre d'absorption de cette substance ne furent pas déçues. Je n'en dis pas plus long ici, les autres détails se trouvant dans cet Ouvrage.

La tétrabromofluorescéine, à l'état libre, est une substance jaune, non fluorescente, qui constitue un acide

assez accusé et qui se combine facilement avec les alcalis. Les sels qui se produisent ainsi sont l'éosine proprement dite. C'est ordinairement de la tétrabromo-potassium-fluorescéine

$$C^{20}H^6Br^4O^5K^2 + 6H^2O.$$

Ce corps en solution étendue, aqueuse ou alcoolique, présente une magnifique fluorescence jaune. En solution concentrée, on ne la remarque point.

Une partie d'éosine se dissout dans 2,6 parties d'eau froide, mais beaucoup plus difficilement dans l'alcool (1 partie d'éosine exige environ 360 parties d'alcool à 96° pour se dissoudre). Vues par transparence, les solutions sont d'un très beau rose. Les acides minéraux détruisent l'éosine; la fluorescence disparaît et la tétrabromofluorescéine est mise en liberté. Cette dernière présente un tout autre spectre d'absorption que l'éosine.

Le spectre de l'éosine a été décrit Chap. IV, celui de la tétrabromofluorescéine, décrit dans la *Praktische Spectralanalyse* du docteur Vogel, se compose de deux raies d'absorption dans le bleu ([1]). Il faut donc, autant que possible, *quand on travaille avec l'éosine, éviter les acides minéraux forts, tels que l'acide nitrique*. L'action décomposante de l'acide acétique se produit beaucoup plus lentement. Avec les sels d'argent et de plomb, l'éosine donne des précipités rouges amorphes. Le premier, l'éosinate d'argent, n'est pas décomposé par l'acide

([1]) Par suite, la tétrabromofluorescéine peut tout au plus produire la sensibilité pour le bleu, mais non pour le jaune ou le jaune vert.

acétique étendu, et il est important pour la Photographie (*voir* p. 63).

Quand on fait agir le bromure d'éthyle sur l'éosine, il se produit de l'érythrine,

$$C^{20}H^{6}Br^{4}O^{5} \left\{ \begin{array}{l} HO^{4} \\ C^{2}H^{5}O. \end{array} \right.$$

Le sel de potasse formé par l'érythrine (potassium-érythrine) est lui-même une matière colorante analogue à l'éosine, mais produisant une coloration violette plus intense et formant, avec les sels d'argent, des combinaisons analogues à celles que forme l'éosine : c'est la cyanosine, que nous avons déjà mentionnée.

$$C^{20}H^{6}Br^{4}O^{5} \left\{ \begin{array}{l} KO \\ C^{2}H^{5}O \end{array} \right. .$$

En faisant réagir sur l'éosine le sulfate de potasse et d'éther méthylique, on obtient de la méthylérythrine ([1]).

[La méthylérythrine, appelée aussi méthyléosine rouge,

$$C^{20}H^{7}Br^{4}O^{5}.CH^{3},$$

se trouve dans le commerce sous forme de petites aiguilles brun rouge, dont la couleur superficielle est d'un vert vif. Broyées, elles donnent un beau rouge, qui rappelle le cinabre.

La méthylérythrine ne colore que faiblement l'eau froide; à l'ébullition, elle se dissout davantage; elle se dissout mieux encore dans l'alcool. Ces deux solutions

([1]) Schumann (*Wochenblatt*, n° 42, 1884) donne des renseignements sur ce corps.

sont rouge jaune par transparence; par réflexion, au contraire, la méthylérythrine aqueuse est rouge carmin, la méthylérythrine alcoolique est jaune orangé et fortement fluorescente.

La méthylérythrine donne, avec le nitrate d'argent, un précipité de couleur rouge; quand la précipitation a lieu à froid, ce précipité est plus carminé, il est en fins flocons, et il ne se dépose que lentement; mais quand on a chauffé la solution avant d'ajouter le nitrate d'argent, le précipité se forme et se dépose beaucoup plus vite; les flocons sont bien plus volumineux et, en outre, leur couleur est plus claire : elle est presque rouge cinabre. Ces deux précipités se dissolvent complètement dans beaucoup d'eau; mais, dès lors, leurs propriétés sont retournées, en ce sens que le précipité rouge cinabre, traité par une petite quantité d'eau, se dépose bien plus difficilement que le précipité carmin. Les solutions aqueuses saturées de méthylérythrine-argent précipitées à froid et précipitées à chaud contiennent un excès de ce corps en suspension. Même après plusieurs jours de repos, dans mes expériences, le précipité ne s'était pas encore déposé. Mais, examinée par transmission, la méthylérythrine-argent précipitée à chaud présente une différence très notable : elle laisse passer beaucoup de bleu et, par suite, elle paraît violette, tandis que celle précipitée à froid conserve, même dans ce cas, une couleur carmin. La méthylérythrine-argent, *la plus transparente pour le bleu,* se produit quand on ajoute la solution de nitrate d'argent à la solution *bouillante* de la méthylérythrine aqueuse. Exposée à la lumière solaire,

la méthylérythrine argent prend une coloration plus foncée. Elle se dissout facilement dans l'alcool, l'ammoniaque et l'hyposulfite de soude; de même dans les solutions de KI et de KBr. Si l'on ajoute un iodure ou un bromure alcalin au précipité de la combinaison d'argent, ce précipité disparaît, mais bientôt après il se précipite de l'iodure ou du bromure d'argent.

L'acide nitrique, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, ajoutés à la solution aqueuse de méthylérythrine, donnent un précipité floconneux, orangé, et la fluorescence disparaît ; ce précipité se dissout dans AzH^3, et la fluorescence reparaît. Ces mêmes acides ne donnent un précipité avec la solution alcoolique de méthylérythrine que quand ils sont en excès. Autrement, la solution reste claire et ne fait que changer de couleur ; cette couleur passe au brun jaune.

La méthylérythrine, en solution alcoolique très concentrée ($\frac{1}{1000}$) absorbe toute la lumière depuis $\lambda = 560$ (¹) jusqu'à l'ultra-violet. Une solution faible donne un maximum très intense pour $\lambda = 533$, maximum qui se termine déjà à 550 et à 515; cette solution donne une seconde bande, très effacée et plus étroite, pour $\lambda = 493$. Dans la méthylérythrine aqueuse, les bandes d'absorption reculent vers $\lambda = 520$ et $\lambda = 485$.

Les solutions aqueuses des deux modifications de l'ar-

(¹) $\lambda = 560$ est situé entre D et E, par conséquent près du vert jaune; 533 est tout près de E. Quant à 575, il est situé davantage du côté du jaune; 515 est du côté du vert bleu, tandis que 485, près de F, est du bleu de Prusse pur.

gent méthylérythrine se comportent tout autrement. *La méthylérythrine transparente pour le bleu* absorbe, en solution un peu concentrée, les rayons de longueur d'onde 575 et 515 et fournit ici deux bandes intenses. Celle qui est transparente pour le rouge n'a pas le maximum en $\lambda = 575$; par contre, l'autre est un peu plus étendue et un peu plus dense. Lorsqu'on étend les solutions fortement avec de l'eau, elles ne gardent toutes deux que l'un des maxima : celui qui a lieu pour $\lambda = 515$.

Comme, dans beaucoup de cas, pour les sensibilisateurs optiques, on peut, de la position de la bande d'absorption, conclure à la région de plus grande sensibilité d'une plaque colorée avec ce sensibilisateur, je me promettais quelque succès de l'introduction de l'argent-méthylérythrine bleue, lavée, dans l'émulsion à la gélatine. Je colorai avec cette combinaison une émulsion bromo-iodurée bouillie et j'exposai les plaques au spectre d'une lampe de pétrole. En même temps j'éclairais les plaques de la même émulsion, colorées d'une manière analogue par la méthylérythrine-argent *rouge*. Les deux modifications de la combinaison d'argent, qui, au spectroscope, se comportaient d'une façon très différente, agirent d'une façon parfaitement égale dans la plaque photographique. Toutes deux étaient très sensibles dans le vert jaune; elles l'étaient bien plus que dans le bleu; toutefois, je n'observai qu'une action excessivement faible, au delà de D, vers C.

Je ne trouvai nulle part un noircissement dans l'orangé,

noircissement auquel je m'étais attendu pour les plaques qui contenaient beaucoup de méthylérythrine-argent bleue. A la vérité, le maximum, pour ces plaques, était bien plus élevé et bien plus étendu que celui de l'émulsion plus pauvre en argent; néanmoins, ces plaques étaient, sous ce rapport aussi, absolument semblables à celles colorées par la méthylérythrine rouge.]

L'iode et le chlore agissent de la même manière que le brome sur la fluorescéine, et il se produit alors des éosines qui se placent à côté de la bromoéosine par l'analogie de leurs bandes d'absorption et de leur fluorescence. De ce nombre est la tétraiodofluorescéine-potassium

$$C^{20}H^{6}I^{4}O^{5}\left\{\begin{matrix}KO\\KO\end{matrix}\right.,$$

connue sous le nom d'*éosine teinte bleue*.

Puis la diodofluorescéine, dans laquelle, au lieu de 4 atomes d'hydrogène remplacés par de l'iode, 2 atomes d'hydrogène seulement ont été l'objet de cette substitution. La diodofluorescéine est aussi appelée *pyrosine*. La dichlorofluorescéine lui correspond. Ce dernier corps est moins fluorescent que l'éosine.

Il y a encore des éosines dans lesquelles, indépendamment des 4 atomes d'hydrogène remplacés par de l'iode ou du brome, il y a encore 2 atomes d'hydrogène remplacés par d'autres corps. Au nombre de ces éosines est la *tétraiododichlorofluorescéine*, la plus bleuâtre de toutes les éosines. Son sel de soude s'appelle *rose de Bengale* (*voir* plus

haut les recherches d'Eder). Sa principale bande d'absorption est située au milieu, entre D et E; elle est donc bien plus rapprochée du rouge que celle de l'éosine (voir *fig.* 16, II, p. 175). Le rose de Bengale donne avec le nitrate d'argent un précipité rouge. Son spectre se trouve dans la *fig.* 16, III. Le rose de Bengale a peu de fluorescence. Il est difficilement soluble dans l'alcool (1 partie exige 1000 parties d'alcool pour se dissoudre). Il est au contraire facilement soluble dans l'eau. Au nombre de ces éosines se trouvent aussi la tétrabromodinitrofluorescéine, appelée encore safrosine, et la phloscine (tétrabromodichlorofluorescéine).

La cyanine.

La *cyanine* est un bleu que l'on obtient au moyen de la quinoline C^9H^7Az, corps analogue à l'ammoniaque.

Pour préparer la cyanine, on commence par traiter la quinoline au moyen de l'iodure d'amyle, ce qui donne naissance à de l'iodure d'amyle-quinoline $C^{14}H^{18}AzI$. Ce dérivé donne, avec les alcalis, la cyanine $C^{28}H^{35}Az^2I$. La cyanine peut former des sels en se combinant avec 1^{mol} et 2^{mol} d'acide. Les sels à 1^{mol} d'acide sont bleus; les sels à 2^{mol} sont incolores. Un excès d'acide détruit donc la cyanine. Les alcalis la font reparaître. Schumann donne sur la cyanine les détails suivants (*Wochenblatt*, X) :

« La cyanine est très difficilement soluble dans l'eau froide; elle est bien plus facilement soluble dans l'eau bouillante et davantage encore dans l'alcool. A la lumière

du jour, sa solution est d'un bleu vif tirant sur le violet; à la lumière de la lampe, elle est d'un beau violet.

» Une solution alcoolique à $\frac{1}{1000}$ absorbe tous les rayons depuis $\lambda = 650$ jusqu'à 490; la bande d'absorption diminue rapidement vers le rouge; elle diminue au contraire plus lentement de l'autre côté, où elle se prolonge à peu près jusqu'à $\lambda = 460$ (*fig.* 16, IV). L'absorption diminue avec la concentration de la solution, surtout du côté de la forte réflexion. Pour $\frac{1}{40000}$ la bande foncée n'était plus qu'une bande étroite, qui s'étendait de $\lambda = 600$ jusqu'à 580 et présentait un maximum près de $\lambda = 590$.

» La solution aqueuse de la cyanine se comporte d'une manière analogue; seulement, la bande d'absorption est déplacée vers l'extrémité la plus réfrangible du spectre. Par exemple, une solution alcoolique à $\frac{1}{40000}$ avait son maximum d'absorption pour $\lambda = 590$, tandis qu'une solution aqueuse de même concentration avait le sien pour $\lambda = 585$.

» Les acides concentrés décolorent immédiatement la solution de cyanine. L'acide pyrogallique solide accuse aussi une action immédiate, seulement la décoloration complète ne se produit qu'au bout de quelque temps. La pyro-solution d'acide salicylique (développateur à la potasse, de Stolze) éteint immédiatement le bleu. Le sulfate de protoxyde de fer agit plus lentement; le développateur normal, au fer, de Eder, agit un peu plus vite. Par addition de ce dernier, la solution de cyanine devient fluorescente, avec une couleur brun de rouille. La solution de chlorure d'or à $\frac{1}{50}$ détruit instantanément la ma-

tière colorante, et l'addition d'ammoniaque ne colore la solution qu'en vert bleu clair.

» Si l'on mélange de nitrate d'argent une solution aqueuse de cyanine, il apparaît immédiatement une faible fluorescence brun rouge, surtout quand la solution de nitrate est en excès ; la couleur passe du violet à un bleu magnifique, ce que l'on constate surtout quand on la regarde par transmission de la lumière d'une lampe ; elle pâlit aussitôt, et au bout de quelques minutes il ne reste qu'une solution faiblement troublée. Je n'ai pas vu que, dans ces circonstances, il se formât un précipité de cyanure d'argent. J'ai toujours, en répétant cette expérience, obtenu un égal succès. J'exposai, dans un vase ouvert, à la lumière du jour, une solution de cyanine ainsi décolorée, qui avait été conservée douze heures dans une chambre obscure. Peu à peu elle reprit sa couleur bleue antérieure, mais elle pâlit à nouveau lorsque j'exposai le récipient pendant plusieurs heures à la lumière solaire. Une solution alcoolique de cyanine, mélangée de nitrate d'argent, changea également de couleur et perdit son reflet violet, mais elle résista à la lumière du jour bien plus longtemps que la solution aqueuse ; en même temps, toutefois, la belle couleur bleue prenait une teinte noirâtre impure ; plus tard, un faible précipité brun noir se forma au fond du vase. Un essai consistant à ajouter la cyanine dans la gélatine bromurée dissoute avec le nitrate d'argent échoua complètement à cause de l'action blanchissante du sel d'argent.

» Les alcalis rétablissent la couleur bleue de la solution

de cyanine, quand les acides ont détruit cette couleur; mais, dès lors, cette solution se comporte différemment. Je reviendrai sur ce sujet en parlant de la manière dont la cyanine se comporte à la lumière du jour et à la lumière du soleil.

» Quand on a rétabli par addition de potasse le bleu de la solution pyrogallosalicylique de cyanine, et que l'on ajoute plus d'acide pyrogallique, la couleur se transforme en un violet sale, que les alcalis rendent plus intense, mais sans le ramener au bleu.

» Les solutions de cyanine sont très sensibles à la lumière. Je l'ai constaté en laissant exposée quelque temps à la lumière du jour une solution aqueuse de cyanine; cette solution avait notablement pâli. Pour déterminer jusqu'à quel point la lumière contribuait à la pâlir, je remplis trois tubes de verre de même largeur avec une solution aqueuse de cyanine (10^{cc} de H^2O, 10 gouttes de solution de cyanine à $\frac{1}{500}$). J'exposai deux de ces tubes de verre à la lumière du jour, derrière un verre rubis et un verre bleu-cobalt, pendant quarante-huit heures. Au moyen de linges, j'empêchai les reflets pouvant venir par l'arrière. Je conservai le troisième tube, pendant le même laps de temps, à l'abri de la lumière. La solution conservée dans l'obscurité n'était pas restée sans changement; mais, en la comparant avec de la cyanine récemment dissoute, il fut facile de démontrer qu'elle n'avait que fort peu perdu de son intensité. La solution qui était restée derrière le verre bleu était beaucoup plus claire; quant à celle restée derrière le verre rubis, elle

avait perdu tant de rayons chimiquement actifs que, de sa belle couleur bleue, il ne restait plus qu'une trace de violet. Vis-à-vis de cette solution, le spectroscope refusait ses services, tandis que l'autre et surtout celle qui avait été conservée dans l'obscurité permettaient de reconnaître, avec toute l'intensité désirable, la bande d'absorption caractéristique de la cyanine pour $\lambda = 590$.

La sensibilité pour le rouge, que possède cette matière colorante, s'accusa encore davantage lorsque j'exposai à la lumière du jour, moitié à travers un verre rouge, moitié à travers un verre bleu, un long tube de verre peu incliné. En quatre heures, la moitié éclairée par un verre rouge était devenue remarquablement plus claire que l'autre. La cyanine aqueuse pâlit rapidement à la lumière directe du soleil, mais la couleur bleue revient aussitôt qu'on mélange d'un peu d'alcool les solutions aqueuses. Leur bande d'absorption se retrouve de nouveau en $\lambda = 590$. Quand on expose encore une fois à la lumière, le bleu disparaît pour la seconde fois.

» La cyanine alcoolique résiste un peu plus à la lumière que la cyanine aqueuse; cependant, à la lumière solaire, elle pâlit aussi avec une rapidité relative.

» Le nitrate de cyanine dont on a restauré la couleur par AzH^3 et que l'on a exposé de nouveau à la lumière solaire s'est décoloré bien plus rapidement que le chlorhydrate de cyanine traité d'une manière analogue. Une addition d'alcool resta ensuite sans effet.

» Les premières expériences photographiques faites avec la cyanine sont dues à M. Vogel. »

Matières colorantes dérivées de l'aniline.

De ce nombre sont d'abord les matières colorantes rouges les plus connues, que l'on a obtenues par oxydation de l'huile rouge d'aniline et qui se trouvent dans le commerce sous les noms de : *fuchsine, rubine, roséine, rouge magenta,* etc. Ce sont des combinaisons d'une base analogue à l'ammoniaque

$$C^{20}H^{19}Az^{3}.$$

La fuchsine du commerce est généralement du chlorhydrate de rosaniline

$$C^{20}H^{19}Az^{3}HCl.$$

Elle se dissout assez facilement dans l'alcool, plus difficilement dans l'eau ; elle ne se dissout pas dans l'éther. L'ammoniaque décolore les solutions en séparant la base, qui est incolore. La fuchsine, traitée par l'acide sulfurique fumant, donne la fuchsine acide (appelée aussi *rubine*), qui se dissout facilement dans l'eau. La bande d'absorption de toutes ces matières colorantes est située entre E et D (*fig.* 2 et 10); leur action sensibilisante sur le collodion est prononcée; leur action sur la gélatine est plus faible. (Spectre d'absorption, *fig.* 16, V.)

La coralline rouge (*voir* p. 7) a été employée pour la première fois par l'auteur. Elle a la même couleur que la fuchsine; mais les acides la jaunissent rapidement, les alcalis la ramènent au rouge. Elle n'a plus d'impor-

tance maintenant comme sensibilisateur photographique. (Spectre, *fig.* 16, VI.)

Safranine

$$C^{21}H^{22}Az^{4}.$$

Elle se combine avec les acides et forme des sels solubles (ceux qu'on rencontre généralement dans le commerce sont le chlorhydrate et le sulfate). Les alcalis et les acides ne décolorent pas la safranine. En solution aqueuse, elle présente une belle fluorescence jaune, et elle se dissout assez facilement dans l'eau et l'alcool, point dans l'éther. La bande d'absorption est située entre celle de la fuchsine et celle de l'éosine. (Spectre, *fig.* 16, VII.) La force de sensibilisation est inférieure à celle de la fuchsine.

Violet d'aniline. — On trouve, sous ce nom, dans le commerce, des matières colorantes de nature différente. Le violet d'Hofmann, le premier de ce genre que l'on ait connu, est de la triéthyle ou de la triméthyle-rosaniline

$$C^{20}H^{16}(C^{2}H^{5})^{3}Az^{3},$$

ou

$$C^{20}H^{16}(CH^{3})^{3}Az^{3}HO.$$

On le prépare en chauffant de l'iodure de méthyle ou de l'iodure d'éthyle avec de la fuchsine.

On obtient le violet de méthyle

$$C^{19}H^{12}(CH^{3})^{5}Az^{3}$$

par oxydation de la diméthylaniline. On le trouve dans

le commerce sous forme de chlorhydrate ou de sel double de zinc, à éclat vert métallique, facilement soluble dans l'eau et dans l'alcool. L'acide le rend bleu, l'ammoniaque le décolore. (Spectre, *fig*. 16, VIII.)

Dans le violet de benzyle, une partie des groupes de méthyle est remplacée par du benzyle C^7H^7. Sa nuance est essentiellement plus bleue que celle du violet de méthyle.

Le *vert de méthyle* se produit par la réaction de l'iodure de méthyle (vert à l'iode) ou du chlorure de méthyle sur le violet d'Hofmann. On s'en sert moins depuis quelque temps ([1]), c'est-à-dire depuis la découverte du vert malachite; du reste, son peu de stabilité a aussi contribué à le faire abandonner. L'ammoniaque et les acides le décolorent. Le picrate, que l'auteur a employé dans ses premiers essais, est plus stable. (Spectre, *fig*. 16, IX.)

Le *vert malachite* se produit en chauffant la benzaldéhyde avec de la diméthylaniline ou de la méthylaniline et du chlorure de zinc. On trouve dans le commerce l'oxalate ou le sel double de zinc de la base

$$(2C^{23}H^{24}Az^2 + 3C^2H^2O^4).$$

Tous deux sont solubles dans l'eau ou dans l'alcool; ils sont fortement jaunis par les acides forts et ne sont pas décomposés par les acides faibles. Les alcalis blanchissent le vert malachite. (Spectre, *fig*. 16, X.)

([1]) Il en est de même pour le vert à l'aldéhyde, que l'auteur a employé pour ses expériences quand il a voulu augmenter la sensibilité pour le rouge.

Les *couleurs bleues à l'aniline* se forment par introduction de phényle dans la rosaniline. Les matières colorantes ainsi obtenues sont difficilement solubles dans l'eau, facilement solubles dans l'alcool. En les traitant par l'acide sulfurique, on donne naissance au bleu de Nicholson (appelé aussi *bleu à l'alcali*) qui est soluble dans l'eau. La matière colorante ainsi nommée dans le commerce est le sel de sodium du sulfacide. Ces corps ont le même spectre d'absorption. On peut aussi transformer la toluidine en rosaniline; c'est ainsi que se produit le bleu de toluidine. (Pour le bleu de méthyle, consulter *Benedict*, p. 148; pour le bleu de résorcine, *Ibid.*, p. 170).

Les *matières colorantes jaunes à l'aniline* n'ont qu'une importance secondaire pour le procédé orthochromatique. Mentionnons ici la chrysaniline, ou phorsphine,

$$C^{20}H^{17}Az^{3},$$

qui a moins d'hydrogène que la fuchsine et qui est un produit secondaire de la préparation de cette dernière. En conséquence de ses propriétés absorbantes, ce produit exerce une action sensibilisante pour le bleu vert et est très sensible à la lumière.

L'aurantia se produit quand on traite la diphénylamine par l'acide nitrique. L'aurantia ordinaire du commerce contient des produits secondaires difficilement solubles dans l'alcool. L'aurantia pure (sel ammoniacal de l'acide), ou

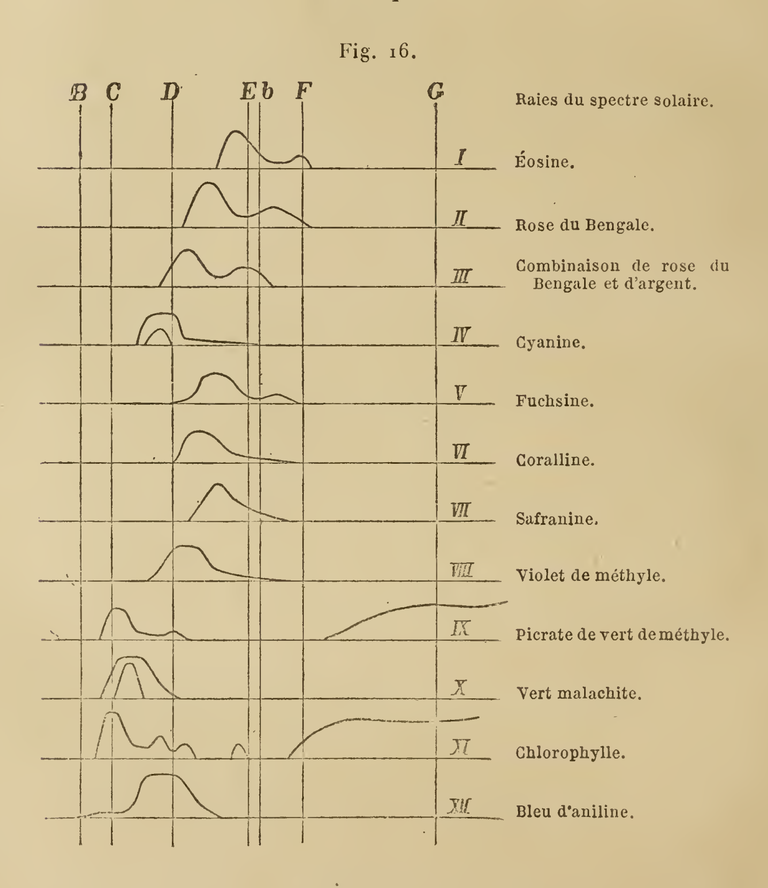
$$Az[C^{6}H^{2}(NzO^{2})^{3}AzH^{3}],$$

est facilement soluble dans l'alcool; elle n'est pas détruite

par l'acide étendu et elle est colorée davantage en rosé par l'alcool. Chez beaucoup de personnes, l'aurantia produit des éruptions cutanées.

Spectres d'absorption de diverses matières colorantes en solution alcoolique.

Fig. 16.



CHAPITRE XI.

Procédé héliochromique perfectionné proposé par H.-W. Vogel.

Dans l'Introduction de ce Livre, nous avons parlé du principe héliochromatique établi par Ransonnet, essayé pratiquement par Cros et Ducos du Hauron (p. 9) et développé par Albert qui l'a combiné avec la Photoglyptie. Il ne peut pas encore servir à obtenir une photographie en couleur; car, en fin de compte, les nuances sont mélangées par l'opérateur et sont loin d'être produites directement par la nature. Mais ce procédé pourrait acquérir de l'importance pour la pratique, en remplaçant par la photographie d'après nature le travail du dessinateur qui fait le modèle des plaques en couleur, de sorte qu'il y aurait une grande économie de temps. Ce serait un grand avantage pour les travaux à bon marché. L'invention des plaques orthochromatiques a fait entrer ce procédé dans une nouvelle phase et en a considérablement facilité l'exécution. Aussi nous paraît-il opportun de rappeler l'attention sur ce sujet.

Comme on l'a vu dans l'Introduction, Ducos du Hau-

ron [1] prend successivement trois photographies de l'objet : la première avec l'intermédiaire d'un verre vert; la seconde avec un verre violet, et la troisième avec un verre orangé. Le verre *vert* fournit le négatif pour le tirage en *rouge;* le verre *violet,* pour le tirage en jaune, et le verre *orangé,* pour le tirage en bleu.

Il est évident que l'effet produit dépend essentiellement de la nature des diverses couleurs et que tout revient à choisir *convenablement* le rouge, le bleu et le jaune, ou les intermédiaires transparents sensibles pour la lumière. Pour ces derniers, Ducos du Hauron se sert d'une couche de collodion à l'éosine. Bien qu'il déclare avoir notablement simplifié son procédé en n'employant *qu'une seule* pellicule sensible, cette simplification ne me paraît pas être un perfectionnement.

De ce qui a été déjà dit, il ressort que le collodion éosiné ne peut pas être sensible pour toutes les couleurs, par cette simple raison que l'éosine-argent avec le bromure d'argent n'absorbe que le jaune vert, le vert, le bleu (moins bien le bleu vert) et le violet, mais non l'orangé et le rouge. C'est donc le produit le plus défectueux que l'on puisse imaginer pour photographier à travers un verre rouge.

Mais, même pour photographier à travers un verre bleu, ce ne sera pas la meilleure substance que l'on puisse trouver, car ici la sensibilité pour le vert ne sert à rien, et l'éosine ne fait que diminuer la sensibilité pour le bleu.

(1) Ducos du Hauron, frères. — *Traité pratique de la Photographie des couleurs,* Paris, Gauthier-Villars, In-8, 1878.

Pour photographier avec des verres bleus interposés, le bromure d'argent pur est le meilleur corps dont on puisse faire usage; pour photographier avec verre rouge, ce sera la plaque à la cyanine. La plaque à l'éosine est la première des plaques sensibles pour le vert jaune.

Un autre défaut du procédé Ducos, c'est que le choix des couleurs est assez arbitraire. La règle d'après laquelle la plaque photographiée avec interposition d'un verre coloré doit être tirée avec la couleur complémentaire de celle du verre laisse beaucoup de marge, d'autant plus que les indications relatives aux couleurs prétendues complémentaires sont fort douteuses. Ainsi, on dit que la couleur complémentaire du rouge est le vert. Mais quel vert? On ne le dit pas. En réalité, la couleur complémentaire de bien des rouges est plutôt le bleu que le vert. Quelle que soit donc mon estime pour les excellents travaux de Ducos du Hauron, et tout en reconnaissant qu'ils ont ouvert une voie nouvelle, je crois qu'ils présentent encore des lacunes dont l'existence ne permet pas d'employer le procédé tel quel. Je propose donc la modification suivante, exempte des lacunes susdites. Voici en quoi elle consiste :

1° *Renoncer à ne faire intervenir qu'un sensibilisateur optique à la fois, car,* quand on n'en prend qu'un à la fois, comme dans le procédé Ducos, *on est obligé d'en faire intervenir successivement plusieurs, chacun d'eux agissant sur une plaque spéciale*. Il faut prendre, par exemple, un sensibilisateur pour le rouge, un pour le jaune, un pour le vert, un pour le vert bleu (pour le

bleu il n'en faut pas, car le bromure d'argent sans addition est sensible pour le bleu).

2° *Les sensibilisateurs optiques doivent en même temps constituer la couleur de tirage pour les plaques obtenues par leur intermédiaire;* ou bien, si les sensibilisateurs eux-mêmes ne peuvent servir de couleur d'impression, il faut, pour l'impression, prendre une couleur qui, spectroscopiquement, leur ressemble autant que possible.

Cette dernière condition va de soi, si l'on réfléchit que la *couleur d'impression doit réfléchir les rayons qui ne sont pas absorbés par la plaque orthochromatique,* ou que, inversement, elle ne doit *pas* réfléchir les couleurs qui sont absorbées par la plaque.

Prenons une plaque colorée par l'éosine, et plaçons devant l'objectif un intermédiaire ne laissant arriver sur la plaque que les rayons absorbés par l'éosinate d'argent. Certains verres colorés au chrome conviendraient pour cet usage; il en serait de même pour les pellicules colorées au picrate de méthyle-rosaniline. Les rayons verts et les rayons jaune vert agiraient, dans ce cas, plus fortement que les autres et, par conséquent, donneraient une plaque qui, pour fournir une photoglyptie, devrait être tirée avec une couleur ne réfléchissant pas les rayons dont il s'agit. Mais n'est-ce pas l'éosine elle-même?

Il en est de même pour la cyanine, qui sert de sensibilisateur optique pour la plaque à photographier derrière un corps rouge (verre rubis). La cyanine fournit la plaque photoglyptique pour une couleur qui réfléchit

tous les rayons, sauf ceux absorbés par la cyanine. Mais cette couleur, c'est la cyanine elle-même [1].

Par conséquent, la photographie, prise sur une plaque au bromure d'argent coloré par la cyanine, avec interposition d'un verre rouge, doit être reproduite par l'impression avec de la cyanine.

En suivant cette série d'idées, on arrive à conclure : toute plaque qui a été sensibilisée à l'aide d'un sensibilisateur optique donné doit être reproduite avec la couleur qui a servi de sensibilisateur optique.

Il est bien vrai, toutefois, que l'on ne peut prendre comme couleur d'impression la cyanine, beaucoup trop sensible à la lumière, ni le bromure d'argent, moins sensible encore (et qui, en vertu de son absorption, se sensibilise optiquement, pour ainsi dire, de lui-même). Mais on peut prendre d'autres corps colorés possédant un pouvoir d'absorption égal ou analogue.

On peut parfaitement remplacer la cyanine par un bleu d'aniline, dont la bande d'absorption soit située à la même place que celle de la cyanine; de même on peut remplacer le bromure d'argent par un jaune choisi au spectroscope et dilué dans la proportion voulue, par exemple de l'orangé de méthyle.

Mais la nuance verte manque apparemment dans la

[1] Objectera-t-on que la cyanine et d'autres matières colorantes ne sensibilisent pas précisément pour les rayons absorbés par la matière colorante pure, mais pour des rayons voisins? L'objection est sans valeur, car on peut ajouter des corps transparents plus réfractaires (de l'huile, etc.), de manière que la sensibilisation se produise davantage vers le rouge, à tel point que l'œil ne perçoive plus la différence.

combinaison de couleurs ainsi obtenue. On l'obtiendrait dans la pratique par deux tirages superposés au moyen des deux plaques sur lesquelles les rayons verts n'ont pas agi : c'est-à-dire, dans notre exemple, l'orangé de méthyle (ou un jaune qui lui soit analogue) et le bleu. Si le vert ainsi obtenu n'avait pas une nuance suffisante, il serait facile d'introduire du vert de malachite ou un vert optiquement analogue, qui servirait à la fois de sensibilisateur optique et de couleur d'impression. D'après des imprimeurs en couleurs, avec lesquels j'ai conféré, ce n'est qu'un détail, au point de vue pratique, que d'introduire une planche de couleurs en plus. On a déjà prouvé pratiquement, il y a plusieurs années, que l'on peut, avec trois pierres seulement, au moyen de tirages en rouge, jaune et bleu, produire des impressions de toutes les teintes possibles. Néanmoins, dans l'application, on préfère travailler avec plus de trois pierres : avec six, au moins.

Il y a un grand nombre de cas où on désirerait pouvoir introduire dans le système un nombre plus grand encore de sensibilisateurs optiques. On obtiendrait ainsi indubitablement un plus grand nombre de nuances et, en conséquence, des dégradations multiples. Si les sensibilisateurs ne convenaient pas pour plaques à la gélatine (par exemple, le violet de méthyle, la chlorophylle), on pourrait remplacer ces dernières par des plaques sèches, au collodiobromure d'argent.

Il est vrai que le rapprochement des couleurs ainsi obtenues n'exige pas seulement que l'on connaisse ces

couleurs au point de vue artistique, il faut les connaître aussi spectroscopiquement. Les couleurs modernes, dérivées du goudron de houille, offrent nombre d'énigmes qui embarrassent l'artiste, mais qui ne peuvent surprendre le microscopiste. Ainsi les anciennes couleurs jaunes, mélangées avec du bleu, donnent ordinairement du vert. Mais les couleurs jaunes d'aniline (par exemple, la chrysaniline) donnent, avec le bleu d'aniline mélangé dans ces proportions, non du vert, mais du *rouge;* en outre, le vert à l'iode et la fuchsine, convenablement mélangés, donnent un beau bleu.

Il est facile de s'en assurer en préparant des solutions diluées de ces couleurs et en les mélangeant dans des proportions convenables. Dans certaines circonstances, il sera permis de s'écarter un peu des conditions spectroscopiques, vu l'inhabileté de nos yeux à reconnaître, sans instruments d'optique, la composition d'une couleur. Ainsi le minium nous fait l'effet de ressembler extraordinairement à l'orangé du spectre. En réalité, il réfléchit non seulement l'orangé, mais aussi une quantité considérable de jaune, un peu de rouge foncé et même du vert, ce que l'on reconnaît facilement en examinant au microscope un arc de minium.

Ainsi les peintres, au moyen de leur palette de couleurs, reproduisent jusqu'à l'illusion le vert des feuilles, sans employer de chlorophylle, mais généralement au moyen de cinabre vert mélangé d'une petite quantité de rouge anglais.

Toutefois, il faut faire bien observer ici que, si le mé-

lange vert ainsi obtenu diffère de la chlorophylle en ce qui concerne les bandes d'absorption, les rayons verts et vert jaune qu'il reflète se rapprochent quantitativement de ceux de la chlorophylle.

Nous ne disposons, jusqu'à présent, que d'un nombre relativement petit de sensibilisateurs optiques, mais tous les jours la Chimie produit de nouvelles matières colorantes qui promettent de nouvelles ressources au procédé orthochromatique; et ce qui, aujourd'hui encore, paraît une difficulté au point de vue de l'optique ou de l'industrie des couleurs, peut n'être plus qu'un jeu dans dix ans. Les procédés orthochromatiques contribueront alors à la prospérité de la Photographie et de l'Impression en couleurs.

APPENDICE [1]

Schumann a récemment recommandé, comme donnant de bons résultats pour les épreuves isochromatiques, des plaques à la cyanine préparées au moyen de bains contenant de la solution de cyanine.

On plonge la plaque pendant deux minutes dans un premier bain formé de

Eau	200^{cc}
Ammoniaque	$\frac{1}{2}$ à 4^{cc}

puis, pendant deux minutes, dans un bain contenant

Eau	200^{cc}
Ammoniaque	2
Alcool	10
Dissolution de cyanine	5 [2]

puis on sèche à l'étuve.

Les plaques ne se conservent que pendant peu de jours.

[1] Outre les notes nombreuses qu'il nous a remises, M. le Docteur Vogel a bien voulu rédiger, spécialement pour notre édition française, cet *Appendice* dans lequel il a réuni des renseignements, inédits jusqu'à ce jour, sur la question de la Photographie des objets colorés.

[2] 1 de cyanine pour 500 d'alcool.

Le bain de cyanine ne donne de bons résultats que pour les plaques de sensibilité médiocre. On peut aussi ne pas employer le bain préparatoire qui produit assez fréquemment des voiles.

L'auteur n'a pas obtenu de bons résultats avec la cyanine seule : aussi ne peut-il la recommander comme addition à d'autres matières colorantes.

Plaques colorées au bain.

Comme l'auteur l'a fait observer dans le texte, on peut produire des plaques colorées, soit en colorant l'émulsion, soit en plongeant les plaques dans un bain de couleur, puis en les faisant sécher.

C'est un fait maintenant établi par Schumann que l'on obtient avec les plaques colorées par le bain une sensibilité beaucoup plus considérable que celle des plaques préparées avec de l'émulsion déjà colorée.

Seulement il est important d'ajouter au bain de l'ammoniaque liquide.

Bains à l'érythrosine. — Scolick et Mallmann recommandent le bain suivant :

Solution d'érythrosine (érythrosine pour 1000 d'eau)................	25^{cc}
Ammoniaque.......................	4
Eau.............................	175

Ils recommandent en outre un bain préparatoire, semblable à celui de Schumann, et contenant une solution de cyanine. (*Voir* plus haut).

L'auteur a cependant trouvé que ce bain ne produit pas d'effets avantageux.

Les plaques restent une minute dans le bain ; on les met ensuite à l'étuve et on les y laisse sécher pendant deux heures.

L'auteur emploie le bain préparatoire suivant :

Solution d'érythrosine (1 d'érythrosine pour 1000 d'alcool)	10^{cc}
Ammoniaque	12
Eau	70
Alcool	30

Après avoir baigné on ajoute 1^{cc} d'ammoniaque pour 7 ou 8 plaques, les plaques se sèchent même à l'air libre en une ou deux heures.

L'alcool diminue un peu la sensibilité, mais les plaques obtenues sont plus propres.

Les plaques colorées au bain ne sont pas aussi stables que celles colorées dans l'émulsion, mais elles sont cinq fois plus sensibles que celles-ci. Elles se conservent environ de quatre à six semaines ; plus tard on voit apparaître des bordures noires.

Bains à l'azaline. — Prenez

Solution d'azaline à $\frac{1}{500}$	4^{cc}
Ammoniaque	1
Alcool	30
Eau	70

et plongez les plaques dans ce bain une minute environ, mais comme cela a été indiqué. On obtient ainsi des plaques

parfaitement sensibles pour le rouge et pour le jaune, tandis que les plaques à l'érythrosine ne sont sensibles que pour le vert et le jaune.

Pour ces plaques, le développateur à l'acide pyrogallique est également très convenable. Nous recommandons la formule suivante :

I. —	Acide pyrogallique	3gr.
	Sulfure de sodium	20
	Eau	40
II. —	Potasse	5
	Eau	40

Voici les quantités que l'on doit employer de ces liquides: de I 2cc, de II 4cc et 36cc d'eau.

On obtient ainsi 42cc de liquide développateur.

On peut simplifier le procédé, en mélangeant, dans un petit flacon, qui suffit pour plusieurs jours, 1vol de la solution I avec 2vol de la solution II.

Ce mélange se conserve très bien, il suffit de l'étendre d'eau dans la proportion de $\frac{1}{6}$ pour qu'il donne le liquide développateur. On prend donc 7gr du mélange et on étend d'eau jusqu'à 50gr. Cela suffit pour une plaque de 0m13 sur 0m21.

Azaline.

Ce qu'on appelle azaline dans le texte de cet ouvrage, est un mélange de rouge de quinoline (découverte par le Dr Jacobsen à Berlin, 1881) et de bleu de quinoline (cyanine). Pour le mélange, le mieux est de prendre 1gr de

rouge de quinoline (qu'on peut se procurer maintenant à la Société pour la fabrication de l'aniline, à Berlin, propriétaire des brevets) dissous dans 500^{gr} d'alcool. On peut préparer des plaques rien qu'avec ce rouge de quinoline, mais alors leur sensibilité pour le rouge n'est pas suffisante.

On emploiera la formule suivante :

Solution de rouge de quinoline.........	4^{cc}
Ammoniaque........................	1
Eau................................	100

Afin d'augmenter la sensibilité pour le rouge, on ajoute à la solution de rouge de quinoline $\frac{1}{10}$ de son volume de bleu de quinoline (solution de cyanine dans l'alcool $\frac{1}{500}$). On obtient ainsi de l'azaline.

Plaques isochromatiques de grande sensibilité.

Obernetter de Munich et l'auteur de ce livre ont tout récemment augmenté, d'une façon notable, la sensibilité des plaques isochromatiques par l'emploi de nitrate d'argent (H. W. Vogel) ou de fluorure d'argent (Obernetter).

Mode opératoire :

On arrose la plaque, pendant une minute avec de l'eau distillée, on fait égoutter, on arrose ensuite pendant une minute avec une solution de fluorure d'argent à $\frac{1}{2000}$ ou de nitrate d'argent à $\frac{1}{1000}$, enfin on arrose trois fois avec la solution d'azaline-érythrosine et on fait sécher.

La solution d'azaline-érythrosine que l'on emploie se compose de :

Érythrosine à $\frac{1}{1000}$	25cc
Azaline (voir plus haut)	2
Carbonate d'ammoniaque à $\frac{1}{6}$	50
Eau	1000

On fait sécher les plaques à l'étuve.

Pour développateur on prendra le développateur à la potasse, indiqué plus haut.

Obernetter a fait avec un certain nombre de ces plaques et des plaques ordinaires deux photographies successives du même paysage.

La plaque ordinaire a été exposée une seconde (vers six heures du matin); l'autre deux secondes à travers un verre jaune.

La différenee entre les deux épreuves est frappante. Sur la plaque ordinaire, le lointain paraît voilé; sur l'autre, il paraît, au contraire, complètement clair, le bleu de l'air interposé étant neutralisé par le verre jaune.

Sur la plaque isochromatique, les arbres du premier plan paraissent avec des détails auxquels il n'y a pas lieu de songer avec l'autre plaque; le lointain lui-même se reproduit avec netteté et précision. Ces qualités seraient de la plus haute importance pour reproductions photogrammétriques.

Sur l'épreuve ordinaire, le ciel est tout blanc; sur la nouvelle, il présente des nuages et des nuances.

M. Obernetter prépare le verre jaune, en mettant une couche de baume de Canada coloré, entre deux plaques de

verre à glace. Ces plaques ont été rendues planes et parallèles dans l'atelier optique de Steinheil, ce qui naturellement en élève le prix; ce travail a pour but d'empêcher les déformations et d'assurer la netteté des images. La netteté n'a pas été du tout compromise, car les objets se présentent avec une grande précision sur la plaque, même quand le grossissement est de dix fois.

M. Obernetter est d'avis qu'il faudrait refaire, avec des plaques sensibles, toutes les épreuves de paysages; il écrit, en outre, que les plaques en question fournissent, même sans vitre jaune, des images isochromatiques, ce qui cependant n'est pas tout-à-fait exact.

A la vérité, les plaques préparées dans ce bain avec nitrate d'argent ne durent pas très longtemps; elles se décomposent au bout d'une huitaine de jours.

Mais leur sensibilité est notablement plus grande que celle des plaques isochromatiques ordinaires.

Plaques isochromatiques sans verre jaune.

Obernetter et H.-W. Vogel ont tout récemment préparé des plaques sèches à la gélatine, qui, en réalité, surpassent sous le rapport de la sensibilité tout ce qui a été fait jusqu'à présent en fait de plaques isochromatiques; elles donnent même, sans verre jaune, des épreuves isochromatiques; elles fournissent, en réalité, la solution définitive du problème de l'isochromatisme.

Leur préparation peut s'effectuer de diverses façons. Voici l'un des procédés les plus simples : on plonge les

plaques, pendant une minute, dans un bain composé de

Solution d'érythrosine à $\frac{1}{1000}$	25
Solution de nitrate d'argent à $\frac{1}{1000}$ ...	25
Eau	50 à 100

A vrai dire, la stabilité de ces plaques est limitée, de telle sorte, qu'on ne peut s'en munir que deux ou trois mois à l'avance. A l'aide de ces plaques, la photographie isochromatique ne tardera pas à pénétrer chez les photographes de portraits et de paysages.

FIN.

TABLE DES MATIÈRES.

CHAPITRE X.

CHAPITRE XI.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.

Paris. — Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.

Paris. — Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Grands-Augustins.